

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/034148 A1(51) 国際特許分類⁷: G03F 7/11, H01L 21/027

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012875

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 8 日 (08.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-295777 2002 年 10 月 9 日 (09.10.2002) JP
特願2003-126886 2003 年 5 月 2 日 (02.05.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岸岡 高広 (KISHIOKA, Takahiro) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県 婦負郡 婦中町 笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 富山研究開発センター内 Toyama (JP). 水沢 賢一 (MIZUSAWA, Ken-ichi) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 日産化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 榎本 智之 (ENOMOTO, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県 婦負郡 婦中町 笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 富山研究開発センター内 Toyama (JP). 坂本 力丸 (SAKAMOTO, Rikimaru) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県 婦負郡 婦中町 笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 富山研究開発センター内 Toyama (JP). 中山 圭介 (NAKAYAMA, Keisuke) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県 婦

負郡 婦中町 笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 富山研究開発センター内 Toyama (JP). 河村 保夫 (KAWAMURA, Yasuo) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 機能材料研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 蓼 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地新御茶ノ水アーバントリニティ 蓼特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING ANTIREFLECTION FILM FOR LITHOGRAPHY

(54) 発明の名称: リソグラフィー用反射防止膜形成組成物

(57) Abstract: A composition for forming an antireflection film, which comprises a compound, an oligomer or a polymer comprising a triazine-trione moiety having a hydroxyalkyl structure as a substitute on a nitrogen atom. The composition can provide an antireflection film which exhibits good absorptivity for a light having a wavelength suitable for use in the production of a semiconductor device, has high antireflection effect, and exhibits a dry etching rate greater than that of a photoresist layer.

(57) 要約: 半導体装置の製造に用いられる波長の光に良好な光吸収性を示し、高い反射光防止効果を持ち、フォトリソレジスト層と比較して大きなドライエッチング速度を有する反射防止膜のための反射防止膜形成組成物を提供する。具体的には、窒素原子上の置換基としてヒドロキシルキル構造を有するトリアジントリオン化合物、オリゴマー化合物又は高分子化合物、を含むことを特徴とする反射防止膜形成組成物である。



WO 2004/034148 A1

明 細 書

リソグラフィー用反射防止膜形成組成物

技術分野

本発明は反射防止膜材料用組成物に関し、詳しくは半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおいて、基板上に塗布されたフォトレジスト層への露光照射光の基板からの反射を軽減させる反射防止膜形成組成物に関する。より詳細には波長248nm、193nm又は157nmの露光照射光を用いて行われる半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおいて、基板からの反射光を効果的に吸収する化合物、オリゴマー化合物または高分子化合物を含有する反射防止膜形成組成物に関するものである。

背景技術

従来から半導体デバイスの製造において、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハー等の半導体基板上にフォトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜として半導体基板をエッチング処理する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もi線(波長365nm)、KrFエキシマレーザー(波長248nm)からArFエキシマレーザー(波長193nm)へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の半導体基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題となってきた。そこでフォトレジストと半導体基板の間に反射防止膜(Bottom Anti-Reflective Coating:BARC)を設ける方法が広く検討されるようになってきた。

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機反射防止膜と、吸光性物質と高分子化合物とからなる有機反射防止膜が知られている。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、

スパッタリング装置等の設備を必要とするのに対し、後者は特別の設備を必要としない点で有利とされ数多くの検討が行われている。例えば、架橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜や架橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するノボラック樹脂型反射防止膜等が挙げられる（例えば、特許文献 1、特許文献 2 参照。）。

有機反射防止膜材料として望まれる物性としては、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないこと（フォトレジスト溶剤に不溶であること）、塗布時または加熱乾燥時に反射防止膜材料から上塗りレジスト中への低分子拡散物がないこと、フォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等がある（例えば、非特許文献 1、非特許文献 2、非特許文献 3 参照。）。

近年、K r F エキシマレーザー、A r F エキシマレーザーを使用したリソグラフィープロセスにおいて加工寸法の微細化、すなわち、形成されるフォトレジストパターンサイズの微細化が進んできている。フォトレジストパターンの微細化が進行すると、それに伴い、フォトレジストパターンの倒壊等を防止するためにフォトレジストの薄膜化が望まれるようになってきている。そして、フォトレジストを薄膜で使用する場合には、共に使用される有機反射防止膜のエッチングによる除去工程におけるフォトレジスト層の膜厚の減少を抑制するために、より短時間でエッチングによる除去が可能な有機反射防止膜が望まれるようになってきている。すなわち、エッチング除去工程を短時間化するために、これまでよりも薄膜で使用可能な有機反射防止膜、或いはこれまでよりも大きなフォトレジストとのエッチング速度の選択比を持つ有機反射防止膜が要求されるようになってきている。

ところで、これまでの反射防止膜の技術の検討は主として波長が 3 6 5 n m、2 4 8 n m、1 9 3 n m の照射光を用いたリソグラフィープロセスに関して行われてきていた。そして、そのような検討の中で各波長の光を効率良く吸収する吸光成分、吸光基が開発され、有機系反射防止膜組成物の一つの成分として利用されるようになってきている。例えば 3 6 5 n m の照射光については 4 - ヒドロキシアセトフェノンと 4 - メトキシベンズアルデヒドとの縮合によって生じたカル

コン染料が有効であることが知られており（例えば、特許文献3参照）、248 nmの照射光については特定の構造を有するナフタレン基含有ポリマーが大きな吸光度を示すということが知られており（例えば、特許文献4参照）、そして193 nmの照射光についてはフェニル基単位を含む樹脂バインダー組成物が優れているということが知られている（例えば、特許文献5参照）。

その他に、芳香族化合物乃至脂環式化合物で置換されたトリス（ヒドロキシアルキル）イソシアヌレートを広域紫外線吸収剤に用いるという技術が知られており（例えば、特許文献6参照。）、シアヌール酸を重合性有機化合物として含む硬化組成物が知られている（例えば、特許文献7参照。）。また、シアヌール酸誘導体を含む反射防止膜組成物について知られている（例えば、特許文献8参照。）。また、1, 3, 5-トリス（2-ヒドロキシエチル）シアヌール酸より合成されるポリエステルが反射防止膜に使用されることが開示されている（例えば、特許文献9、特許文献10参照。）。

さて近年、より短波長な光源であるF2エキシマレーザー（波長157 nm）の照射光を用いたリソグラフィープロセスが、ArFエキシマレーザー（波長193 nm）を用いたプロセスの次世代の技術として捉えられている。そのプロセスにより加工寸法100 nm以下の微細加工が可能であると考えられており、現在、装置、材料等の面から開発研究が活発に行われている。しかしながら、材料についての研究の大部分はフォトレジストに関するものであり、有機系反射防止膜に関する研究についてはほとんど知られていないのが実情である。この理由としては波長157 nmの光を効率良く吸収する成分、すなわち157 nmに強い吸収帯を有する吸光成分がほとんど知られていなかったということがある。

F2エキシマレーザー（波長157 nm）の照射光を用いたリソグラフィープロセスでは、加工寸法が100 nm以下となると考えられており、その為、アスペクト比の要求からフォトレジストは膜厚100～300 nmという従来に比べて薄膜で使用され则认为られている。そのような薄膜のフォトレジストと共に使用される有機系反射防止膜には、薄膜で使用できる、フォトレジストに対するドライエッチングの選択性が高い、ということが要求される。そして、有機系反射防止膜が30～80 nmという薄膜で使用できるためには、反射防止膜の減衰

係数 k 値が大きいものであることが必要であると考えられている。PROLITH Ver. 5 (LithoTech Japan製：なお、フォトレジストの光学定数(屈折率、減衰係数)は予想されている理想的な値を使用)を用いたシミュレーションにおいて、下地基板をシリコンとした場合、膜厚が30～80 nmにある反射防止膜としては、その膜厚が第二極小膜厚(70 nm程度)であるものを用いることができるが、この場合減衰係数 k 値が0.3～0.6の範囲内で基板からの反射率2%以下という十分な反射防止効果を有する、という結果が得られる。また、同様なシミュレーションによれば、シリコンオキサイドを下地基板に用い、シリコンオキサイド膜厚を100 nmから200 nmで変動させた場合、反射防止膜の膜厚が70 nmで十分な反射防止効果を得るためには0.4～0.6の減衰係数 k 値が必要である、という結果となる。例えば、減衰係数 k 値が0.2の場合、基板からの反射率が5%から10%の間で変動し、減衰係数 k 値が0.4の場合、0～5%で変動する。このように、十分な反射防止効果を得るためには減衰係数 k 値が大きな値、例えば0.3以上であることが必要であると考えられているが、そのような減衰係数 k 値を満足するような有機系反射防止膜材料はほとんど知られていなかった。

かかる事情により、波長157 nmの照射光を用いたリソグラフィープロセスにおいても、基板からの反射光を効率良く吸収し、優れた反射光防止効果を有する有機系反射防止膜の開発が望まれていた。さらに、現在、F2エキシマレーザーの照射光を用いたリソグラフィープロセス用フォトレジストについての検討が活発になされており、今後、多種類のフォトレジストが開発されるものと考えられている。そして、そのような多くのフォトレジスト各々の要求特性に合わせて、反射防止膜の特性を変化させる方法、例えば減衰係数 k 値を変化させる方法、ということが重要になってくるものと考えられる。

特許文献1：米国特許第5919599号明細書

特許文献2：米国特許第5693691号明細書

特許文献3：特表平11-511194号公報

特許文献4：特開平10-186671号公報

特許文献5：特開2000-187331号公報

特許文献6：特開平11-279523号公報

特許文献7：特開平10-204110号公報

特許文献8：国際公開第02/086624号パンフレット

特許文献9：欧州特許出願公開第1298492号明細書

特許文献10：欧州特許出願公開第1298493号明細書

非特許文献1：トム・リンチ (Tom Lynch) 他3名、「プロパティアンドパーフォーマンスオブニアールUVリフレクティビティコントロールレーヤー (Properties and Performance of Near UV Reflectivity Control Layers)」、(米国)、インアドバンスインレジストテクノロジーアンドプロセッシングXI (in Advances in Resist Technology and Processing XI)、オムカラム・ナラマス (Omkar Nalamasu) 編、プロシーディングスオブエスピーアイイー (Proceedings of SPIE)、1994年、第2195巻 (Vol. 2195)、p. 225-229

非特許文献2：ジー・テイラー (G. Taylor) 他13名、「メタクリレートレジストアンドアンチリフレクティブコーティングフォー193nmリソグラフィ (Methacrylate Resist and Antireflective Coatings for 193nm Lithography)」、(米国)、インマイクロリソグラフィ1999：アドバンスインレジストテクノロジーアンドプロセッシングXVI (in Microlithography 1999: Advances in Resist Technology and Processing XVI)、ウィル・コンレイ (Will Conley) 編、プロシーディングスオブエスピーアイイー (Proceedings of SPIE)、1999年、第3678巻 (Vol. 3678)、p. 174-185

非特許文献3：ジム・ディー・メーダー (Jim D. Meador) 他6名、「リセントプログレスイン193nmアンチリフレクティブコーティングス (Recent Progress in 193nm Antireflective Coatings)」、(米国)、インマイクロリソグラフィ1999：アドバンスインレ

ジストテクノロジーアンドプロセッシングXVI (in Microlithography 1999: Advances in Resist Technology and Processing XVI)、ウイル・コンレイ (Will Conley) 編、プロシーディングスオブエスピーアイイー (Proceedings of SPIE)、1999年、第3678巻 (Vol. 3678)、p. 800-809

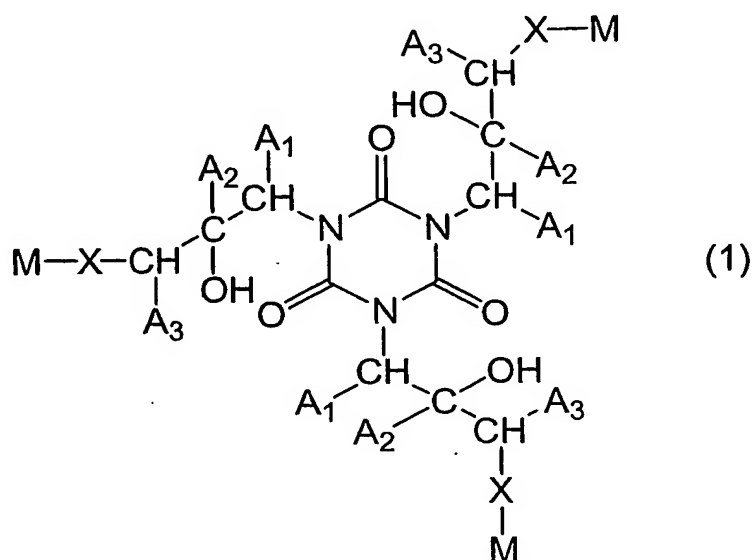
本発明は短波長の光、特に波長248nm、193nm又は157nmの光に強い吸収を有す反射防止膜のためのリソグラフィー用反射防止膜形成組成物に関するものである。また、本発明は、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）又はF2エキシマレーザー（波長157nm）の照射光を使用して行われる半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いることのできる反射防止膜形成組成物を提供することである。また本発明は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー又はF2エキシマレーザーの照射光を微細加工に使用する際に基板からの反射光を効果的に吸収し、フォトレジスト層とのインターミキシングを起こさず、その後の除去工程の際に迅速に除去することができ、フォトレジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィー用反射防止膜のための反射防止膜形成組成物を提供すること、並びに該反射防止膜形成組成物を用いたリソグラフィー用反射防止膜の形成方法、及びフォトレジストパターンの形成方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、第1観点として、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又は窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン高分子化合物を含むことを特徴とする反射防止膜形成組成物、

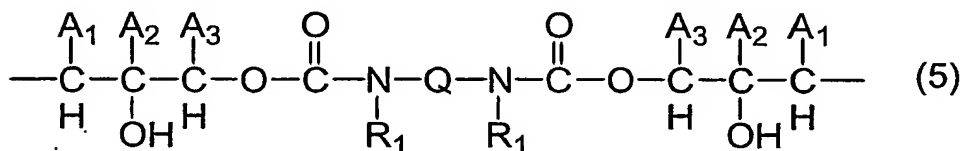
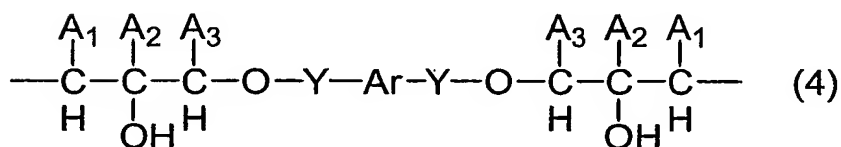
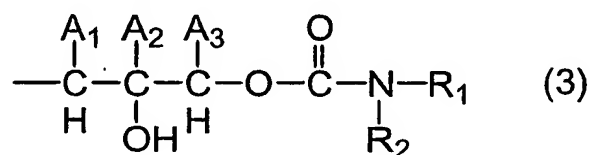
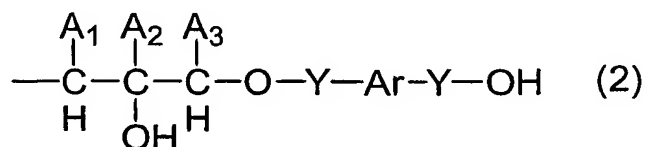
第2観点として、前記窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物が、式(1)で表される化合物である第1観点に記載の反射防止膜形成組成物（式中 A_1 、 A_2 及び A_3 はそれぞれ水素原子、メチ

ル基又はエチル基を表し、Xは $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}-$ を表し、ここでRは水素原子又はメチル基を表し、Mは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキルチオ基で置換されていてもよいベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表す)、

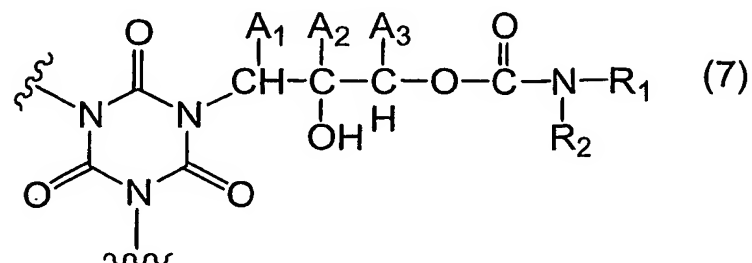
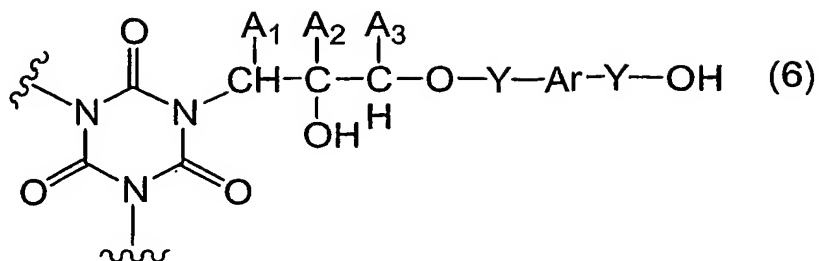


第3観点として、前記窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又は窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン高分子化合物が、窒素原子上の置換基として式(2)又は式(3)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物又は、少なくとも二つのトリアジントリオン環がその窒素原子上で式(4)又は式(5)で表される連結基によって連結した構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又はトリアジントリオン高分子化合物、である第1観点到記載の反射防止膜形成組成物(式中 A_1 、 A_2 及び A_3 は前記と同義であり、Yは直接結合又は $-\text{C}(=\text{O})-$ を表し、 A_r は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸

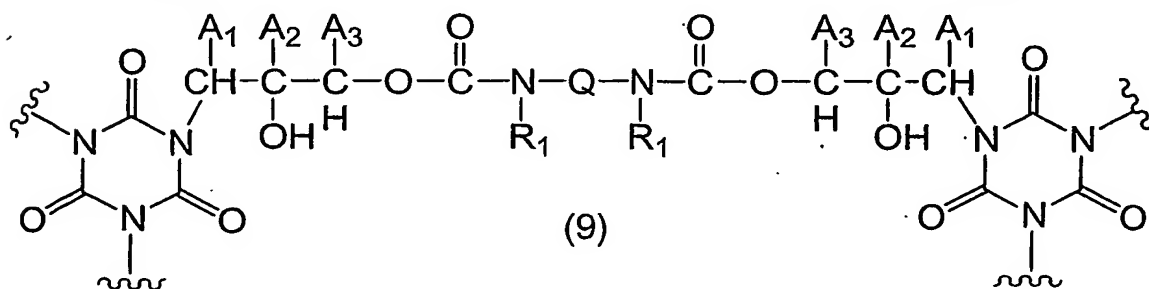
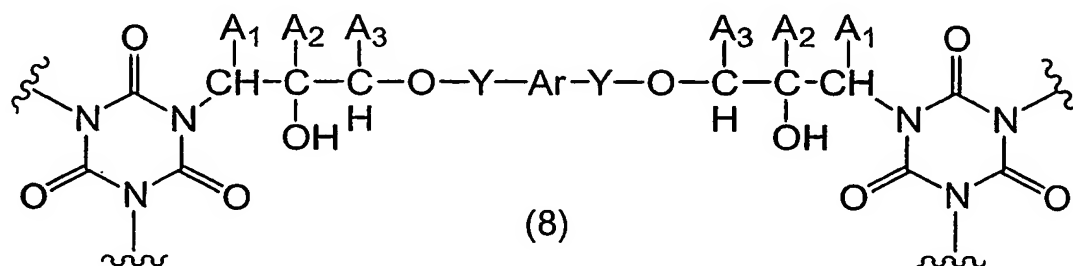
基、チオール基、炭素数 1～6 のアルキルチオ基又はアミノ基で置換されていて
もよいベンゼン環またはナフタレン環を表し、Q は炭素数 1～6 のアルキル基、
炭素数 5～8 のシクロアルキル基、Ar または $-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2-$ を表し、
R₁ は炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表し、R₂ は水
素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表す)、



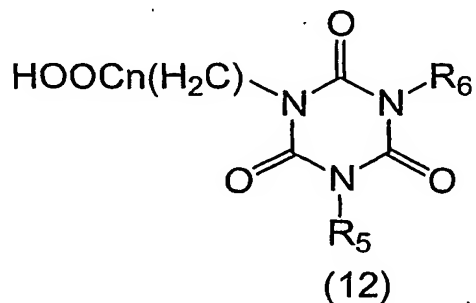
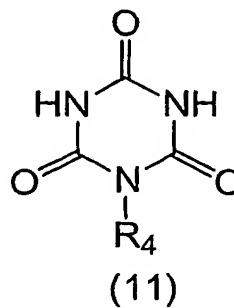
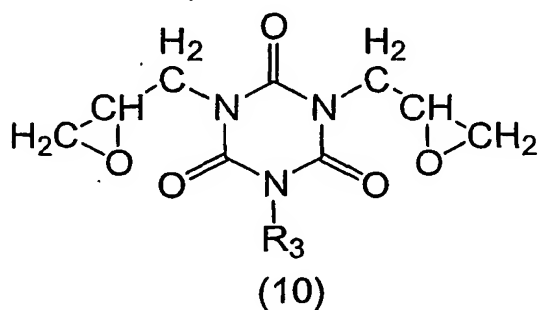
第 4 観点として、前記式 (2) 又は式 (3) で表される置換基を有するトリア
ジントリオン化合物が式 (6) 又は式 (7) で表される構造を有するものである
第 3 観点に記載の反射防止膜形成組成物 (式中 A₁、A₂、A₃、Y、Ar、R₁
及び R₂ は前記と同義である)、



第5観点として、前記少なくとも二つのトリアジントリオン環がその窒素原子上で式(4)又は式(5)で表される連結基によって連結した構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又はトリアジントリオン高分子化合物が、式(8)又は式(9)で表される構造を有するものである第3観点に記載の反射防止膜形成組成物(式中A₁、A₂、A₃、Y、Ar、Q、R₁及びR₂は前記と同義である)、

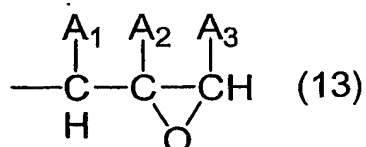


第6観点として、前記窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又は窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン高分子化合物が、式(10)で表される化合物と式(11)又は式(12)で表される化合物との反応生成物である、第1観点に記載の反射防止膜形成組成物(式中 R_3 は炭素数1~6のアルキル基、炭素数3~6のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基又は2,3-エポキシプロピル基を表し、 R_4 及び R_5 は炭素数1~6のアルキル基、炭素数3~6のアルケニル基、フェニル基またはベンジル基を表し、 R_6 は炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、ベンジル基又は $-(CH_2)_nCOOH$ を表し、 n は1、2又は3の数を表す。)、

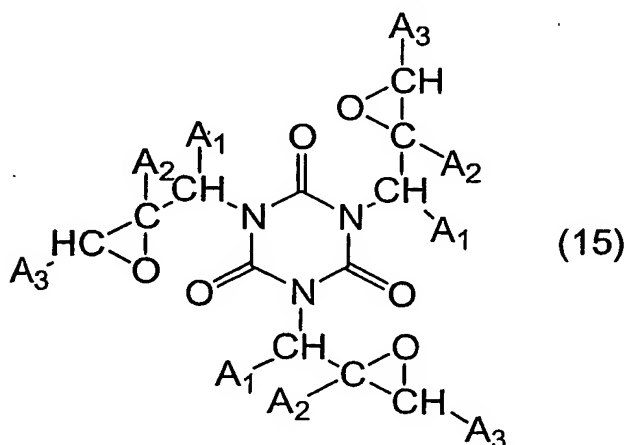


第7観点として、前記窒素原子上の置換基として式(2)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物又は、少なくとも二つのトリアジントリオン環がその窒素原子上で式(4)で表される連結基によって連結した構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物またはトリアジントリオン高分子化合物が、窒素原子上に式(13)で表される置換基を有する窒素原子を少なくとも二つ有するトリアジントリオン化合物と、式(14)で表されるカルボキシル基及び水

酸基よりなる群から選ばれる同一であるか又は異なる少なくとも二つの置換基を有するフェニル化合物又はナフタレン化合物から製造されるものであることを特徴とする第3観点に記載の反射防止膜形成組成物（式（13）、（14）中 A_1 、 A_2 、 A_3 、 Y 及び A_r は前記と同義である）、

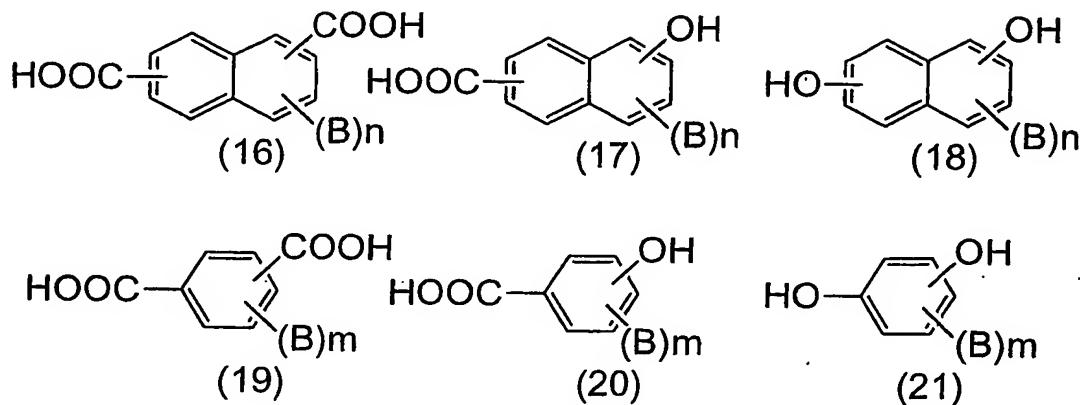


第8観点として、前記、窒素原子上に式(13)で表される置換基を有する窒素原子を少なくとも二つ有するトリアジントリオン化合物が式(15)で表されるトリアジントリオン化合物である第7観点に記載の反射防止膜形成組成物(式中 A_1 、 A_2 、 A_3 は前記と同義である)、



第9観点として、前記式(14)のフェニル化合物又はナフタレン化合物が式(16)～(21)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも一つの化合物である第7観点に記載の反射防止膜形成組成物(式中Bは水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、チオール基、炭素数1～6のアルキルチオ基又はアミノ基

を表し、 n は 1 ～ 6 の数を表し、 m は 1 ～ 4 の数を表し、そして、 n 、 m が 2 以上の数である場合は、 B は同一であっても異なってもよい、



第 10 観点として、少なくとも 2 個の架橋形成置換基をもつ架橋剤を更に含む
第 1 観点から第 9 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物、

第 11 観点として、酸及び／又は酸発生剤を更に含む、第 1 観点から第 10 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物、

第 12 観点として、水酸基、カルボキシル基、アミノ基及びチオール基の中から選ばれる少なくとも一つの架橋形成置換基を有する樹脂を更に含む、第 1 観点から第 11 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物、

第 13 観点として、第 1 観点から第 12 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成により反射防止膜を形成した後の波長 248 nm の光に対する当該反射防止膜の減衰係数 k 値が 0.40 ～ 0.65 である反射防止膜、

第 14 観点として、第 1 観点から第 12 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成により反射防止膜を形成した後の波長 157 nm の光に対する当該反射防止膜の減衰係数 k 値が 0.20 ～ 0.50 である反射防止膜、

第 15 観点として、第 1 観点から第 12 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成により反射防止膜を形成した後の波

長 1 9 3 n m の光に対する当該反射防止膜の減衰係数 k 値が 0 . 2 0 ~ 0 . 6 0 である反射防止膜、

第 1 6 観点として、第 1 観点から第 1 2 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し焼成することにより得られる半導体装置の製造に用いる反射防止膜の形成方法、

第 1 7 観点として、第 1 観点から第 1 2 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し焼成することにより得られる、波長 2 4 8 n m 、波長 1 9 3 n m 又は波長 1 5 7 n m の光を用いて行われる半導体装置の製造に用いる反射防止膜の形成方法、

第 1 8 観点として、第 1 観点から第 1 2 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成して反射防止膜を形成する工程、その反射防止膜上にフォトレジスト層を形成する工程、反射防止膜とフォトレジスト層で被覆された半導体基板を露光する工程、露光後にフォトレジスト層を現像する工程、を含む半導体装置の製造に用いるフォトレジストパターンの形成方法、

第 1 9 観点として、前記露光が 2 4 8 n m 、 1 9 3 n m 又は 1 5 7 n m の波長の光により行われる第 1 8 観点に記載のフォトレジストパターンの形成方法、である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又は窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン高分子化合物、を含むことを特徴とする反射防止膜形成組成物に関するものであり、そして、短波長の照射光、特に K r F エキシマレーザー（波長 2 4 8 n m ）、A r F エキシマレーザー（波長 1 9 3 n m ）又は F 2 エキシマレーザー（波長 1 5 7 n m ）の照射光を使用して行われる半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いることのできる反射防止膜形成組成物に関するものである。

本発明の反射防止膜形成組成物は、基本的に、窒素原子上の置換基としてヒド

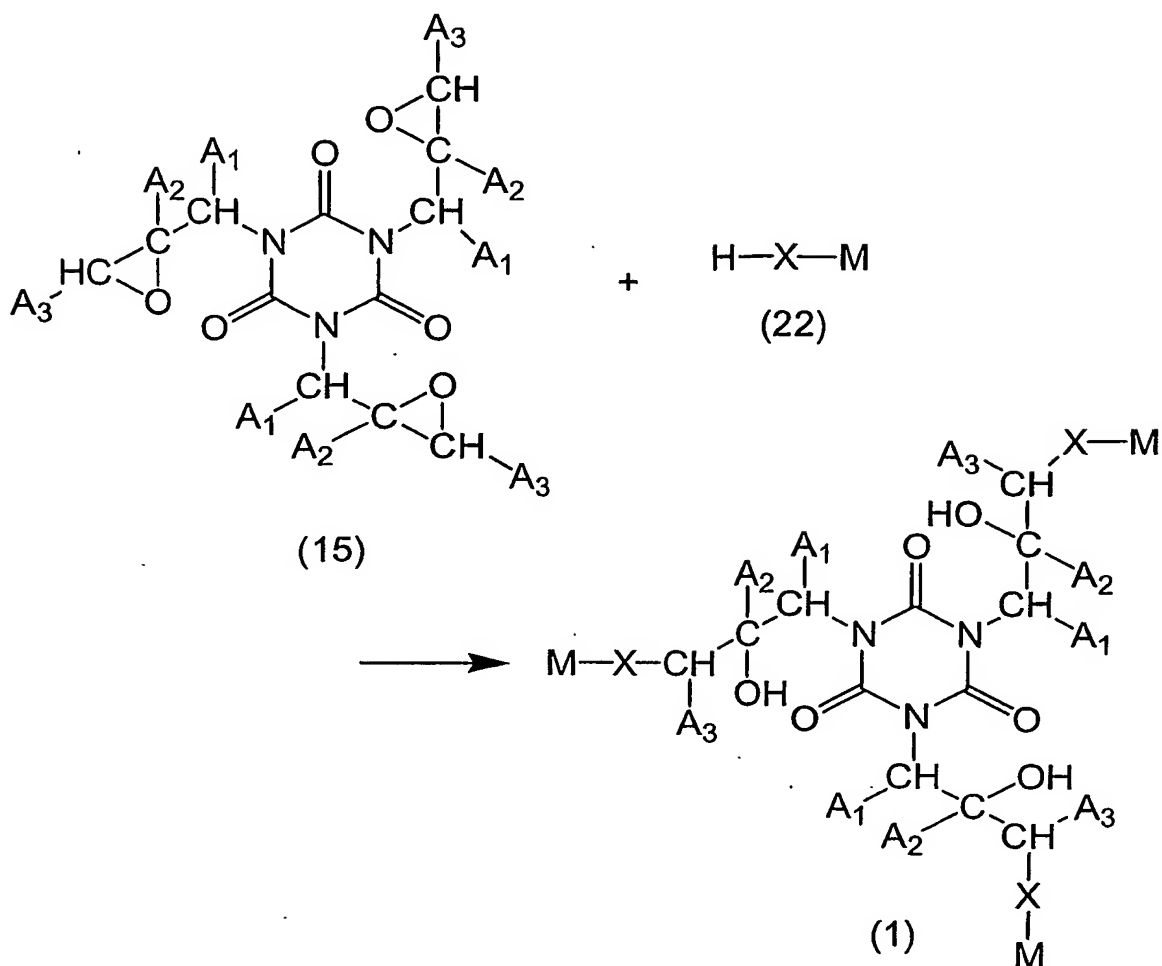
ロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又は窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン高分子化合物、及び溶剤からなるものであり、任意成分として架橋触媒、界面活性剤等を含有するものである。本発明の反射防止膜形成組成物の固形分は、例えば0.1～50質量%であり、又、例えば0.5～30質量%である。ここで固形分とは、反射防止膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

また、本発明の反射防止膜形成組成物において、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又は窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン高分子化合物の配合量としては、全固形分100質量%当たり10質量%以上であり、例えば30質量%～99質量%であり、例えば50質量%～99質量%であり、更に、例えば60質量%～95質量%である。

本発明の反射防止膜形成組成物において、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物としては、式(1)で表される化合物を挙げることが出来る。式(1)において A_1 、 A_2 及び A_3 はそれぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 X は $-OC(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 又は $-NR-$ を表し、ここで R は水素原子又はメチル基を表し、 M は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキルチオ基で置換されていてもよいベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表す。

このような式(1)の化合物は、例えば、式(15)で表される化合物と式(22)で表される化合物との反応により得ることが出来る(式(22)中、 X は $-OC(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 又は $-NR-$ を表し、ここで R は水素原子又はメチル基を表し、 M は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキルチオ基で置換されてい

もよいベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表す)。



このような、式(15)で表される化合物と式(22)で表される化合物との反応は、ベンゼン、トルエン、キシレン、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、N-メチルピロリドン等の有機溶剤に溶解させた溶液状態で行なうことが好ましい。この反応において、式(15)の化合物及び式(22)の化合物は、それぞれ1種類のみを用いることが出来るが、又、2種類以上の化合物を組み合わせ用いることもできる。また、本反応においては、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド等の4級アンモニウム塩を本反応の触媒として用いることも可能である。本反応の反応温度、反応時間は使用する化合物、濃度等に依存するもので

あるが、反応時間 0.1～100 時間、反応温度 20℃～200℃の範囲から適宜選択される。触媒を用いる場合、使用する化合物の全質量に対して 0.001～50 質量%の範囲で用いることができる。

式(1)で表される化合物を含む本発明の反射防止膜形成組成物において、その反射防止膜形成組成物より形成される反射防止膜の特性、特に、リソグラフィプロセスに用いられる照射光に対する吸光特性、減衰係数、屈折率等は、本反応に使用される式(22)の化合物の種類に大きく依存するものである。また、本発明の反射防止膜形成組成物より形成される反射防止膜のエッチングによる除去工程に要する時間に対しても、使用される式(22)の化合物の種類が影響を与えるものである。特に、式(22)の化合物におけるベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環の置換基の種類及び数が、反射防止膜のエッチングによる除去工程に要する時間に影響を与えるものであり、ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含む置換基を導入し、又はその数を増加させることによりエッチングによる除去工程に要する時間を短縮できるものである。

式(1)で表される化合物を含む本発明の反射防止膜形成組成物を波長 248 nm (KrFエキシマレーザー)の光を用いたプロセスに適用する場合には、式(22)の化合物としてはナフタレン環又はアントラセン環を有する化合物(Mがナフタレン環又はアントラセン環)が好ましく用いられる。又、波長 193 nm (ArFエキシマレーザー)及び波長 157 nm (F2エキシマレーザー)の光を用いたプロセスに適用する場合にはベンゼン環(Mがベンゼン環)を有する化合物が好ましく用いられる。

式(1)の化合物を得るための反応に用いられる式(15)の化合物としては、例えば、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート、トリスー(2-メチルー2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート、トリスー(2,3-エポキシブチル)ーイソシアヌレート等を挙げることが出来る。

式(1)の化合物を得るための反応に用いられる式(22)の化合物としては、例えば、安息香酸、イソフタル酸モノエチルエステル、2,4-ジブロモ安息香酸、4-メチル安息香酸、2-メトキシ安息香酸、2,3,5-トリヨード安息香酸、2-クロロ-4-ニトロ安息香酸、4-フルオロ安息香酸、4-ヨード安

息香酸、4-ブromo安息香酸、4-*t*-ブチル安息香酸、3-トリフルオロメチル安息香酸、2-ニトロ安息香酸、4-イソプロポキシ安息香酸、3-シアノ安息香酸、3-フェニル安息香酸、3-ブromo-4-メチル安息香酸、2, 4, 6-トリブromo安息香酸、4-メチルチオ安息香酸、2-ブromo-4-フルオロ安息香酸等を挙げる事が出来る。

また、式(22)の化合物としては、例えば、ナフタレン-2-カルボン酸、1-ブromoナフタレン-2-カルボン酸、4-ブromo-3-メトキシナフタレン-2-カルボン酸、3-メチルナフタレン-2-カルボン酸、4-フルオロナフタレン-1-カルボン酸、4-ニトロナフタレン-1-カルボン酸、5-ブromoナフタレン-1-カルボン酸、8-ヨードナフタレン-1-カルボン酸、アントラセン-9-カルボン酸、アントラセン-2-カルボン酸、10-ブromoアントラセン-9-カルボン酸等を挙げる事が出来る。

また、式(22)の化合物としては、例えば、フェノール、4-メチルフェノール、4-クロロフェノール、4-ブromoフェノール、4-ニトロフェノール、2, 3, 4, 5-テトラブromoフェノール、ペンタブromoフェノール、4-ブromo-2-フルオロフェノール、4-ヨードフェノール、2, 4, 6-トリヨードフェノール、2, 5-ジメチル-4-ヨードフェノール、4-メチルチオフェノール、3-メトキシフェノール、3-ブromoフェノール、2-シアノフェノール、2, 6-ジヨード-4-シアノフェノール、3-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、2-ナフトール、1-ブromo-2-ナフトール、2-ニトロ-1-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、4-メトキシ-1-ナフトール、2, 4-ジクロロ-1-ナフトール、2-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸メチルエステル、2-ヒドロキシアントラセン、9-ヒドロキシアントラセン等を挙げる事が出来る。

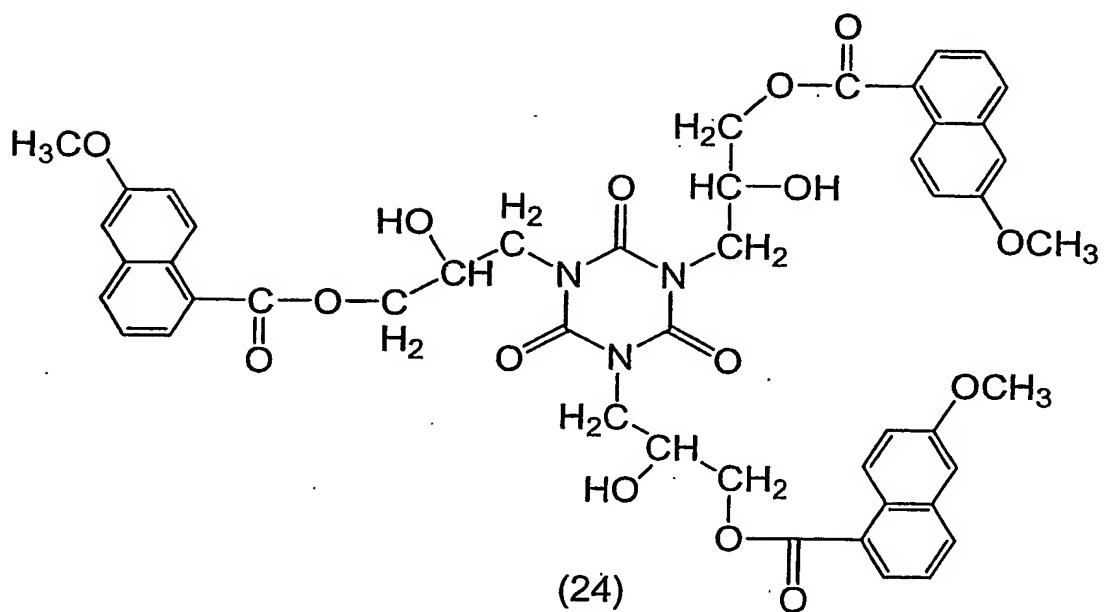
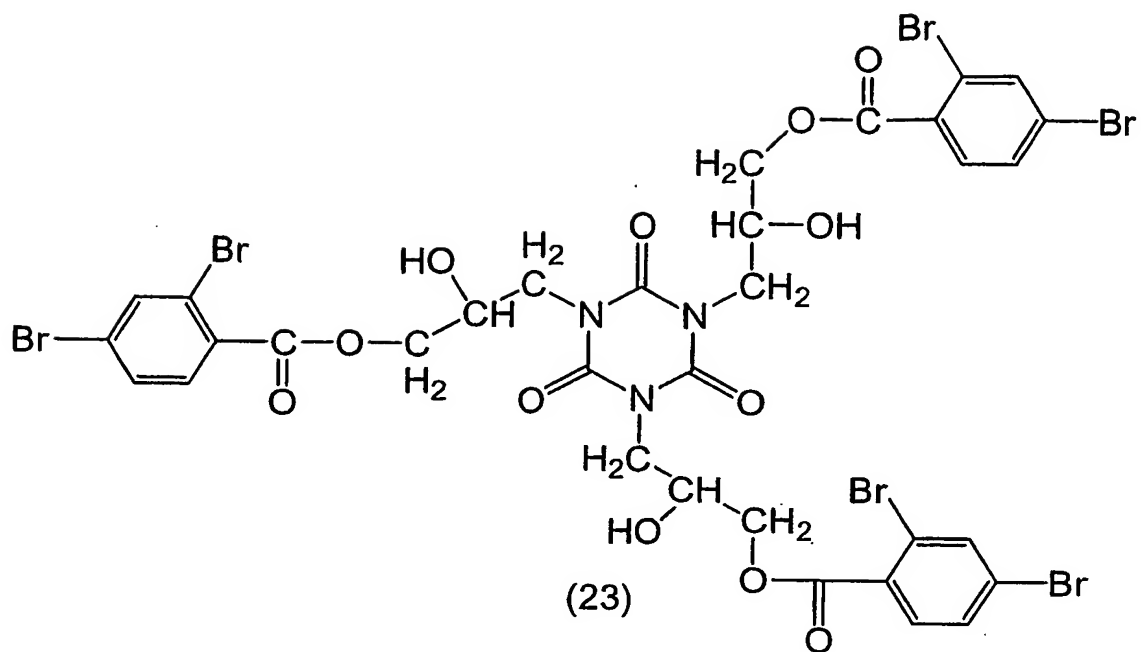
また、式(22)の化合物としては、例えば、アニリン、3-クロロアニリン、2-ブromoアニリン、4-ヨードアニリン、3-メトキシアニリン、3-メチルチオアニリン、4-ニトロアニリン、3-イソプロピルアニリン、3, 5-ジブromoアニリン、2-フルオロ-4-ヨードアニリン、2-アミノ-5-ヨード安息香酸メチルエステル、2, 4, 6-トリブromoアニリン、4-ブromo-3-メ

チルアニリン、2-ブロモ-4-ニトロアニリン、2-ブロモ-5-トリフルオロメチルアニリン、3-フェニルアニリン、1-アミノナフタレン、1-アミノ-4-ブロモナフタレン、1-アミノ-2-ニトロナフタレン、1-アミノアントラセン、9-アミノアントラセン等を挙げることが出来る。

更に、式(22)の化合物としては、例えば、チオフェノール、2-メチルチオフェノール、4-クロロチオフェノール、ペンタクロロチオフェノール、3-メトキシチオフェノール、3-ブロモチオフェノール、2-メルカプト安息香酸メチルエステル、4-ニトロチオフェノール、3-ヨードチオフェノール、1-ナフタレンチオール、9-メルカプトアントラセン等を挙げることが出来る。

そして、また、式(8)の化合物と反応させる化合物としては式(15)の化合物に加えて、その他、例えば、チオフェン-2-カルボン酸、5-ブロモチオフェン-2-カルボン酸、フェニル酢酸、4-ブロモフェノキシ酢酸、ベンジルアルコール、2, 4-ジブロモベンジルアルコール、3-ブロモけい皮酸、9-ヒドロキシメチルアントラセン、チアゾール-2-カルボン酸、2-アミノ-5-ブロモチアゾール等のカルボキシル基、水酸基を有する化合物を用いることも可能である。

本発明の反射防止膜形成組成物に含まれる式(1)の化合物としては、例えば、下式(23)(下記表1中の化合物番号1)、下式(24)(下記表1中の化合物番号15)の化合物を挙げることが出来る。



同様に、表 1 に示した化合物を挙げることも出来る（表中 P h はフェニル基を表し、1-N a p は 1-ナフチル基を表し、2-N a p は 2-ナフチル基を表し、9-A n t は 9-アントリル基を表す。）。

表 1

化合物					
番号	A 1	A 2	A 3	X	M
1	H	H	H	OC (=O)	Ph-2, 4-(Br) ₂
2	H	H	H	OC (=O)	Ph
3	H	H	H	OC (=O)	Ph-4-NO ₂
4	H	CH ₃	H	OC (=O)	Ph
5	H	H	H	OC (=O)	Ph-3-CN
6	H	H	H	OC (=O)	Ph-3-CH ₃
7	H	H	H	OC (=O)	Ph-2-OCH ₃
8	H	H	H	OC (=O)	Ph-2, 3, 5-(I) ₃
9	H	CH ₃	H	OC (=O)	Ph-3-Br-5-I
10	H	H	H	OC (=O)	Ph-2, 3, 4, 5-(I) ₄
11	H	H	H	OC (=O)	Ph-3-SCH ₃
12	H	H	H	OC (=O)	Ph-2, 4-(Cl) ₃
13	H	H	H	OC (=O)	Ph-2-Br-4-CH ₃
14	H	H	H	OC (=O)	Ph-3-Br-5-I
15	H	H	H	OC (=O)	1-Nap-6-OCH ₃
16	H	H	H	OC (=O)	2-Nap-3-CH ₃
17	H	CH ₃	H	OC (=O)	1-Nap
18	H	H	H	OC (=O)	2-Nap-6-F
19	H	H	H	OC (=O)	9-Ant
20	H	H	H	OC (=O)	9-Ant-10-Br
21	H	H	H	S	Ph-4-F
22	H	H	H	S	Ph
23	H	H	H	S	Ph-3-CH ₃
24	H	H	H	S	Ph-2, 4-(Cl) ₃

25	H	H	H	S	Ph-2, 4-(Br) ₂
26	H	H	H	S	1-Nap
27	H	H	H	S	2-Nap-6, 7-(Br) ₂
28	H	H	H	S	9-Ant
29	H	H	H	NH	Ph
30	H	CH ₃	H	NH	Ph
31	H	H	H	NH	Ph-4-CH ₃
32	H	H	H	NH	Ph-2-Br
33	H	H	H	NH	Ph-3, 5-(Br) ₂
34	H	H	H	NH	Ph-3-CN
35	H	H	H	NH	Ph-3-COOCH ₃
36	H	H	H	NH	Ph-3, 4, 5-(Cl) ₃
37	H	H	H	NH	Ph-4-SCH ₃
38	H	H	H	NH	Ph-2-F-4-Cl
39	H	H	H	NH	Ph-3-CH ₃
40	H	H	H	NH	1-Nap
41	H	H	H	O	Ph-2-Br
42	H	CH ₃	H	O	Ph
43	H	H	H	O	Ph-2, 4-Br ₂
44	H	H	H	O	Ph-4-CH ₃
45	H	H	H	O	Ph-3-I
46	H	H	H	O	Ph-2-F
47	H	H	H	O	Ph-3-OCH ₃
48	H	H	H	O	Ph-3-NO ₂
49	H	H	H	O	1-Nap-2-Cl
50	H	CH ₃	H	O	1-Nap
51	H	H	H	O	2-Nap
52	H	H	H	O	9-Ant

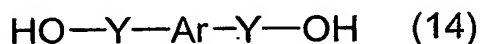
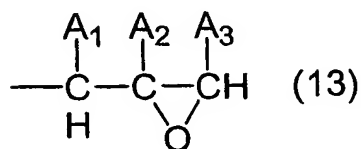
本発明の反射防止膜形成組成物において、式（１）で表される化合物は単独で用いることができ、又、２種以上を組み合わせ用いることもできる。そのような式（１）の化合物の配合量としては、全固形分中で１０質量％以上であり、例えば３０質量％～９９質量％であり、例えば５０質量％～９９質量％であり、更に、例えば６０質量％～９５質量％である。

本発明の反射防止膜形成組成物において、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物としては、又、窒素原子上の置換基として式（２）又は式（３）で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物、少なくとも二つのトリアジントリオン環がその窒素原子上で式（４）又は式（５）で表される連結基によって連結した構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物またはトリアジントリオン高分子化合物、を挙げることができる。式（２）、（３）、（４）、（５）において A_1 、 A_2 及び A_3 はそれぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 Y は直接結合又は $-C(=O)-$ を表し、 A_r は炭素数１～６のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、炭素数１～６のアルコキシ基、水酸基、チオール基、炭素数１～６のアルキルチオ基又はアミノ基で置換されていてもよいベンゼン環またはナフタレン環を表し、 Q は炭素数１～６のアルキル基、炭素数５～８のシクロアルキル基、 A_r または $-CH_2-A_r-CH_2-$ を表し、 R_1 は炭素数１～６のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表し、 R_2 は水素原子、炭素数１～６のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表す。

前記、窒素原子上の置換基として式（２）で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物としては、式（６）で表される構造を有する化合物を用いることができる。式（６）中、 A_1 、 A_2 及び A_3 はそれぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 Y は直接結合又は $-C(=O)-$ を表し、 A_r は炭素数１～６のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、炭素数１～６のアルコキシ基、水酸基、チオール基、炭素数１～６のアルキルチオ基又はアミノ基で

置換されていてもよいベンゼン環またはナフタレン環を表す。

式(6)の化合物は、窒素原子上に式(13)

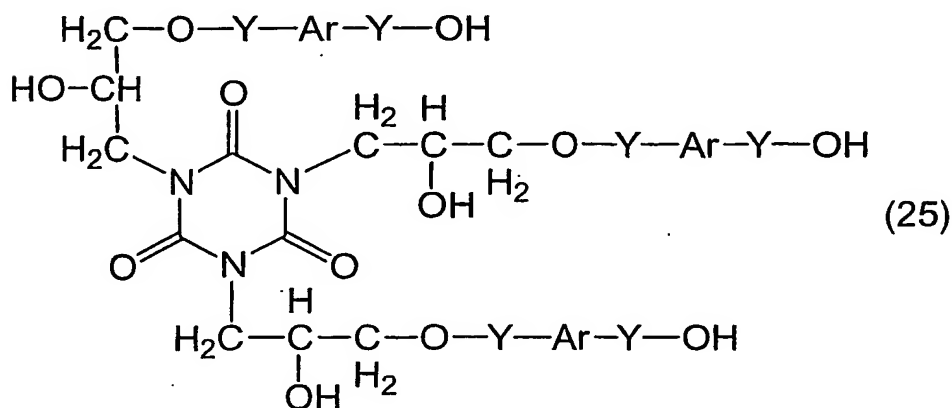


(式中、 A_1 、 A_2 及び A_3 はそれぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表す)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物と式(14)(式中、 Y は直接結合又は $-C(=O)-$ を表し、 Ar は炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、炭素数1~6のアルコキシ基、水酸基、チオール基、炭素数1~6のアルキルチオ基又はアミノ基で置換されていてもよいベンゼン環またはナフタレン環を表す)で表されるフェニル化合物又はナフタレン化合物を反応させることによって得ることが出来る。本反応において、式(14)で表される化合物は1種類のみを用いることが出来るが、又、2種類以上の化合物を組み合わせることもできる。本反応は、ベンゼン、トルエン、キシレン、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、 N -メチルピロリドン等の有機溶剤に溶解させた溶液状態で行なうことが好ましい。また、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド等の4級アンモニウム塩を本反応の触媒として用いることも可能である。本反応の反応温度、反応時間は使用する化合物、濃度等に依存するものであるが、反応時間0.1~100時間、反応温度20℃~200℃の範囲から適宜選択される。触媒を用いる場合、使用する化合物の全質量に対して0.001~50質量%の範囲で用いることができる。

窒素原子上に式(13)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物としては、窒素原子上に式(13)の置換基を有する窒素原子を一つ、二つ又は

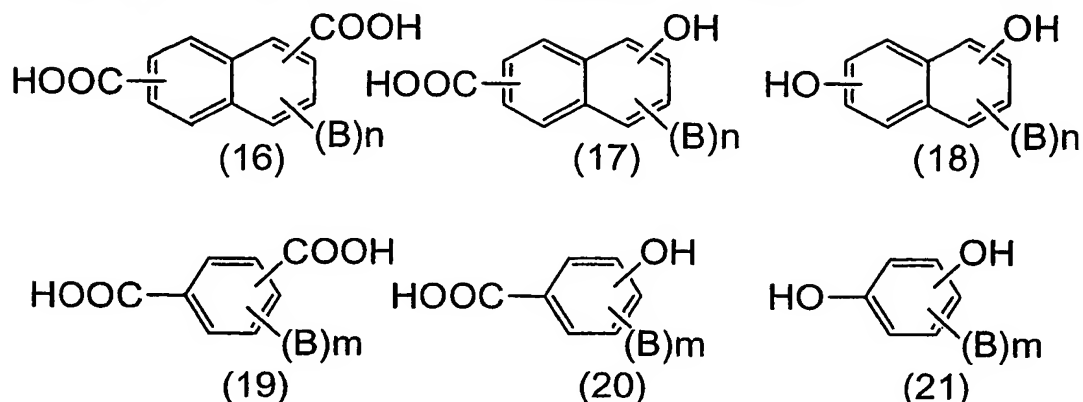
三つ有する場合が考えられるが、本反応にはそれらのいずれをも用いることができ、又、それらを組み合わせて用いることも出来る。式(13)の置換基を三つ有する化合物、すなわち、式(15)で表される化合物が好ましく用いられる。式(15)中、 A_1 、 A_2 及び A_3 は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 A_1 、 A_2 及び A_3 が水素原子である化合物、 A_1 及び A_3 が水素原子であり A_2 がメチル基である化合物が好ましく用いられる。

本反応に式（１３）の置換基を有する窒素原子を二つ又は三つ有するトリアジントリオン化合物を使用した場合、そのすべての置換基において式（１４）の化合物と反応する場合と、その中の一つ又は二つの置換基のみが式（１４）の化合物と反応する場合が考えられるが、本発明の反射防止膜形成組成物に用いられるトリアジントリオン化合物はそのいずれの場合をも含むものである。本発明の反射防止膜形成組成物においては、式（１３）の置換基を三つ有する化合物式（１５）のすべての置換基が式（１４）の化合物と反応をして得られた化合物が好ましく用いられ、式（２５）で表される化合物が好ましく用いられる（式（２５）中、Yは直接結合又は $-C(=O)-$ を表し、Arは炭素数１～６のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、炭素数１～６のアルコキシ基、水酸基、チオール基、炭素数１～６のアルキルチオ基又はアミノ基で置換されているもよいベンゼン環またはナフタレン環を表す）。



窒素原子上に式（１３）で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物

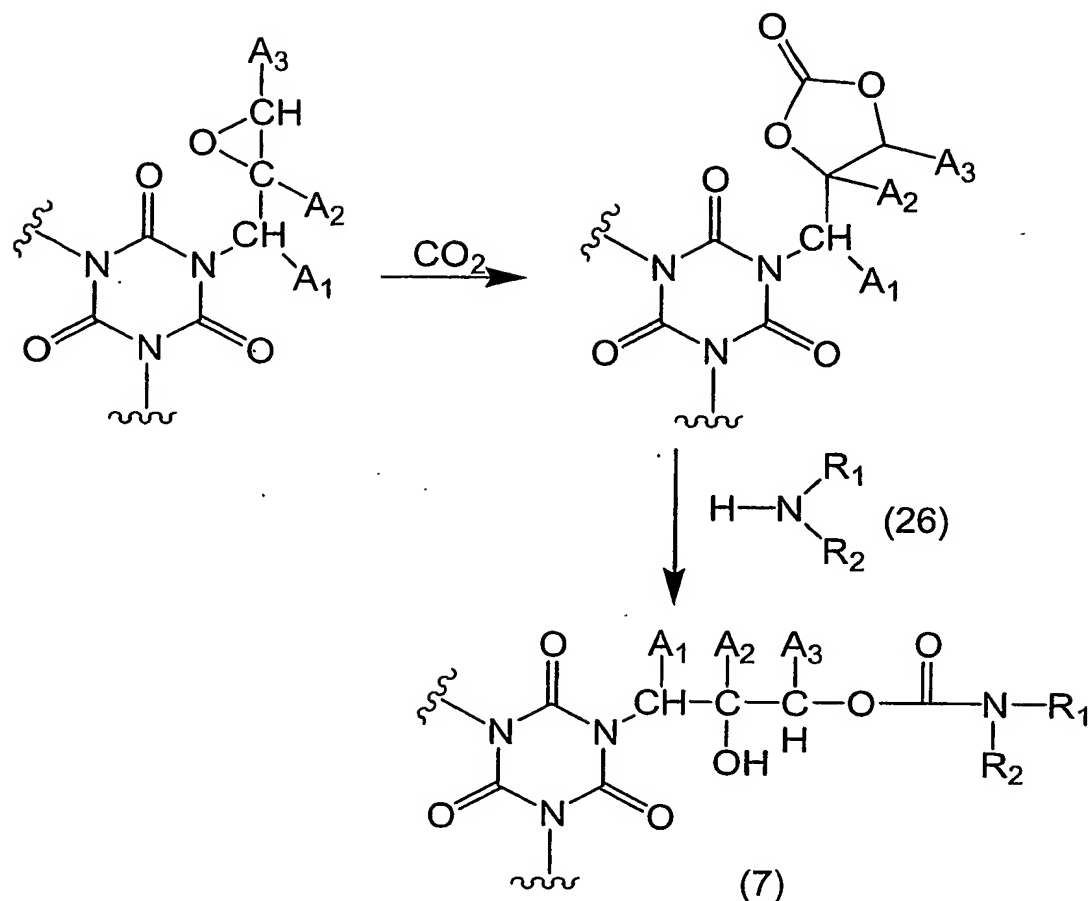
との反応に用いられる式(14)の化合物としては式(16)～(21)



(式中Bは水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、チオール基、炭素数1～6のアルキルチオ基又はアミノ基を表し、nは1～6の数を表し、mは1～4の数を表し、そして、n、mが2以上の数である場合は、Bは同一であっても異なってもよい)で表される化合物を挙げることが出来る。本反応において式(16)～(21)の化合物は、1種類のみを用いることが出来るが、又、2種類以上の化合物を組み合わせて用いることもできる。

前記、窒素原子上の置換基として式(3)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物としては、式(7)で表される構造を有する化合物を用いることができる。式(7)中、 A_1 、 A_2 及び A_3 はそれぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 R_1 は炭素数1～6の炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表し、 R_2 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルペンチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基等である。

式(7)の化合物は、窒素原子上に式(13)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物に二酸化炭素を反応させてエポキシ環部分をジオキシラン環に変換した後、アミン化合物式(26)と反応させることによって製造することができる。

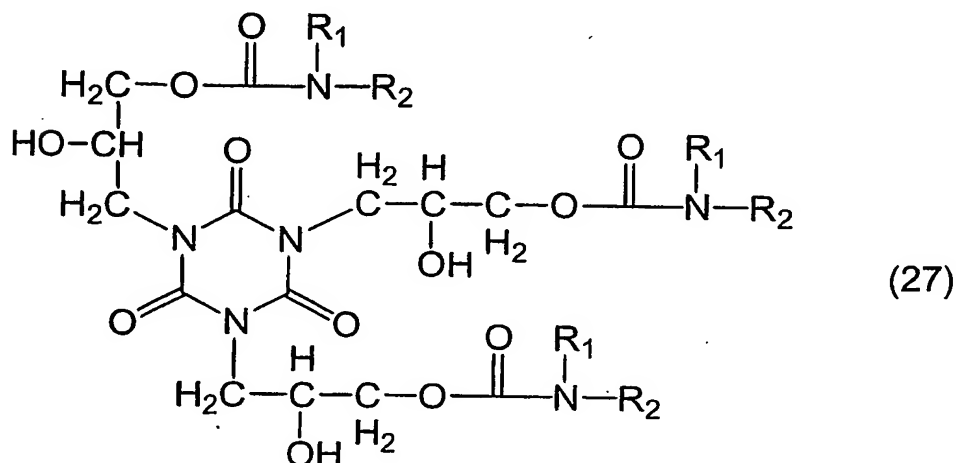


エポキシ環部分をジオキシラノン環に変換する反応は、例えばリチウムブロミド存在下、二酸化炭素を反応させることにより行なうことができる。そして、ジオキシラノン環とアミン化合物式(26)の反応は、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド中、70℃で48時間反応させることにより行なうことができる。

本反応に式(13)の置換基を有する窒素原子を二つ又は三つ有するトリアジントリオン化合物を使用した場合、そのすべてのエポキシ環部分がジオキシラノン環に変換後、式(3)の置換基に変換される場合と、その中の一つ又は二つのエポキシ環部分のみが式(3)の置換基に変換される場合が考えられるが、本発明の反射防止膜形成組成物に用いられるトリアジントリオン化合物はそのいずれの場合をも含むものである。

窒素原子上に式(13)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物としては、式(13)の置換基を三つ有する化合物、前記式(15)の化合物が

好ましく用いられる。そして、本発明の反射防止膜形成組成物においては、式（１３）の置換基を三つ有する化合物式（１５）のすべてのエポキシ環部分が式（３）の置換基に変換された化合物が好ましく用いられ、式（２７）で表される化合物が好ましく用いられる（式（２７）中、 R_1 及び R_2 は前記と同義である）。



窒素原子上に式（１３）で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物との反応に用いられる式（２６）の化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、ノルマルブチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ベンジルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミンを挙げることが出来る。本反応において式（２６）の化合物は、１種類のみを用いることが出来るが、又、２種類以上の化合物を組み合わせることも出来る。

本発明の反射防止膜形成組成物において、式（２７）で表される化合物は単独で用いることができ、又、２種以上を組み合わせることも出来る。そのような式（２７）の化合物の配合量としては、全固形分中で１０質量％以上であり、例えば３０質量％～９９質量％であり、例えば５０質量％～９９質量％であり、更に、例えば６０質量％～９５質量％である。

式（２７）で表される化合物を含む本発明の反射防止膜形成組成物において、その反射防止膜形成組成物より形成される反射防止膜の特性、特に、リソグラフィプロセスに用いられる照射光に対する吸光特性、減衰係数、屈折率等は、本反応に使用される式（２６）の化合物の種類にも依存するものである。

本発明の反射防止膜形成組成物において、前記の少なくとも二つのトリアジントリオン環構造が式(4)で表される連結基によってその窒素原子を通して連結した構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物またはトリアジントリオン高分子化合物としては、式(8)で表される構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物を用いることができる。式(8)中、 A_1 、 A_2 及び A_3 はそれぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 Y は直接結合又は $-C(=O)-$ を表し、 A_r は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、チオール基、炭素数1～6のアルキルチオ基又はアミノ基で置換されていてもよいベンゼン環またはナフタレン環を表す。

本発明の反射防止膜形成組成物における式(8)で表される構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物の分子量としては特に限定はないが、重量平均分子量として、例えば700～200000であり、例えば1000～50000である。

式(8)で表される構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物は、窒素原子上に前記式(13)で表される置換基を有する窒素原子を二つ又は三つ有するトリアジントリオン化合物と前記式(14)で表される芳香族化合物を反応させることによって得ることが出来る。本反応において、式(14)で表される化合物は1種類のみを用いることが出来るが、又、2種類以上の化合物を組み合わせることもできる。

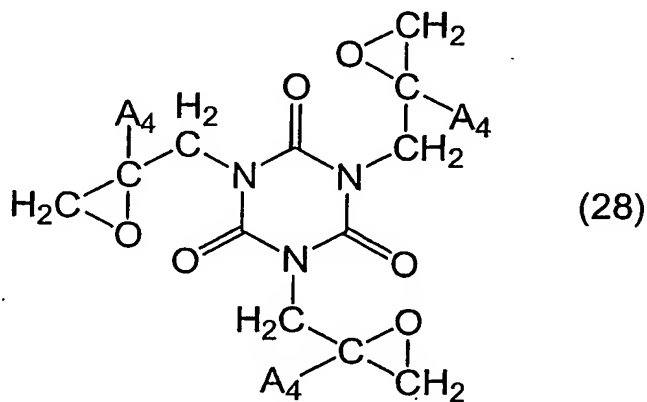
本反応は、ベンゼン、トルエン、キシレン、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、N-メチルピロリドン等の有機溶剤に溶解させた溶液状態で行なうことが好ましい。また、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド等の4級アンモニウム塩を本反応の触媒として用いることも可能である。本反応の反応温度、反応時間は使用する化合物、濃度等に依存するものであるが、反応時間0.1～100時間、反応温度20℃～200℃の範囲から適宜選択される。触媒を用いる場

合、使用する化合物の全質量に対して0.001～50質量%の範囲で用いることができる。

本反応には、窒素原子上に式(13)で表される置換基を有する窒素原子を二つ又は三つ有するトリアジントリオン化合物を単独で用いることが出来るが、又、それらを組み合わせて用いることも出来る。式(13)の置換基を三つ有する化合物、すなわち、前記式(15)で表される化合物が好ましく用いられる。

本反応においては、式(13)の置換基を有する窒素原子を二つ又は三つ有するトリアジントリオン化合物のすべての置換基が式(14)の化合物と反応し前記式(4)の連結基の形成に関与する場合と、一つ又は二つの式(13)の置換基が式(4)の連結基の形成に関与し、残りの式(13)の置換基は未反応若しくは式(2)の置換基の形成に関与する場合、が考えられる。本反応により得られるトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物においては、その製造の原料となるトリアジン化合物中の一つ又は二つの式(13)の置換基が式(4)の連結基の形成、すなわちオリゴマー構造、高分子構造の形成に関与し、残りの式(13)の置換基は未反応若しくは式(2)の置換基の形成に関与している場合が考えられ、又、すべて(すなわち、二つ又は三つ)の式(13)の置換基が式(4)の連結基の形成、すなわちオリゴマー構造、高分子構造の形成に関与している場合が考えられる。

本反応によるトリアジントリオンオリゴマー化合物及びトリアジントリオン高分子化合物の製造においては式(13)の置換基を三つ有する化合物である前記式(15)の化合物が好ましく用いられ、特に式(28)の化合物が好ましく用いられる(式中 A_4 は水素原子又はメチル基を表す)。



式（８）で表される構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物の製造に使用される式（１４）の化合物としては、前記式（１６）～（２１）で表されるナフタレン環を有する化合物、ベンゼン環を有する化合物を挙げることが出来る。これらの化合物は、１種類のみを用いることが出来るが、又、２種類以上の化合物を組み合わせて用いることもできる。

本発明の反射防止膜組成物は、窒素原子上に式（１３）で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物と式（１４）で表されるフェニル化合物又はナフタレン化合物の反応によって得られたトリアジントリオン化合物、トリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物を含むものである。本発明の反射防止膜組成物には、そのようなトリアジントリオン化合物のみを含む組成物、トリアジントリオンオリゴマー化合物のみを含む組成物及びトリアジントリオン高分子化合物のみを含む組成物のいずれの組成物をも含むものであり、又、そのようなトリアジントリオン化合物とトリアジントリオンオリゴマー化合物の混合物からなる組成物、そのようなトリアジントリオン化合物とトリアジントリオン高分子化合物の混合物からなる組成物、そのようなトリアジントリオンオリゴマー化合物とトリアジントリオン高分子化合物の混合物からなる組成物、そのようなトリアジントリオン化合物、トリアジントリオンオリゴマー化合物及びトリアジントリオン高分子化合物の混合物からなる組成物、のいずれをも含むものである。

窒素原子上に式（１３）で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物と式（１４）の化合物の反応によって得られたトリアジントリオン化合物又はトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物を含む本発明の反射防止膜形成組成物において、その組成物より形成される反射防止膜の特性、特に、リソグラフィプロセスに用いられる照射光に対する吸光特性、減衰係数、屈折率等は、本反応に使用される式（１４）の化合物の種類に大きく依存するものである。また、本発明の反射防止膜形成組成物より形成される反射防止膜のエッチングによる除去工程に要する時間に対しても、使用される式（１４）の化合物の種類が影響を与えるものである。特に、式（１４）の化合物におけるベンゼン環、ナフタレン環の置換基の種類及び数が、反射防止膜のエッチングに

よる除去工程に要する時間に影響を与えるものであり、ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含む置換基を導入し、又はその数を増加させることによりエッチングによる除去工程に要する時間を短縮できるものである。

本発明の反射防止膜組成物を波長 248 nm (KrFエキシマレーザー) の光を用いたプロセスに適用する場合には、式 (14) の化合物としては、式 (16) ~ (18) で表されるナフタレン環を有する化合物が好ましく用いられる。又、波長 193 nm (ArFエキシマレーザー) 及び波長 157 nm (F2エキシマレーザー) の光を用いたプロセスに適用する場合には、式 (19) ~ (21) で表されるベンゼン環を有する化合物が好ましく用いられる。

そのようなナフタレン環を有する化合物としては、例えば、3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、1, 6-ジブromo-2-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸、6-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸、3, 7-ジヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸、4-ヒドロキシ-1-フェニルナフタレン-2-カルボン酸、6-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸、4-ブromoナフタレン-1, 8-ジカルボン酸、2-ヒドロキシナフタレン-1-カルボン酸、4-ブromoナフタレン-1, 4-ジカルボン酸、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジブromo-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、6-エトキシ-2, 3-ジヒドロキシナフタレン等を挙げることが出来る。

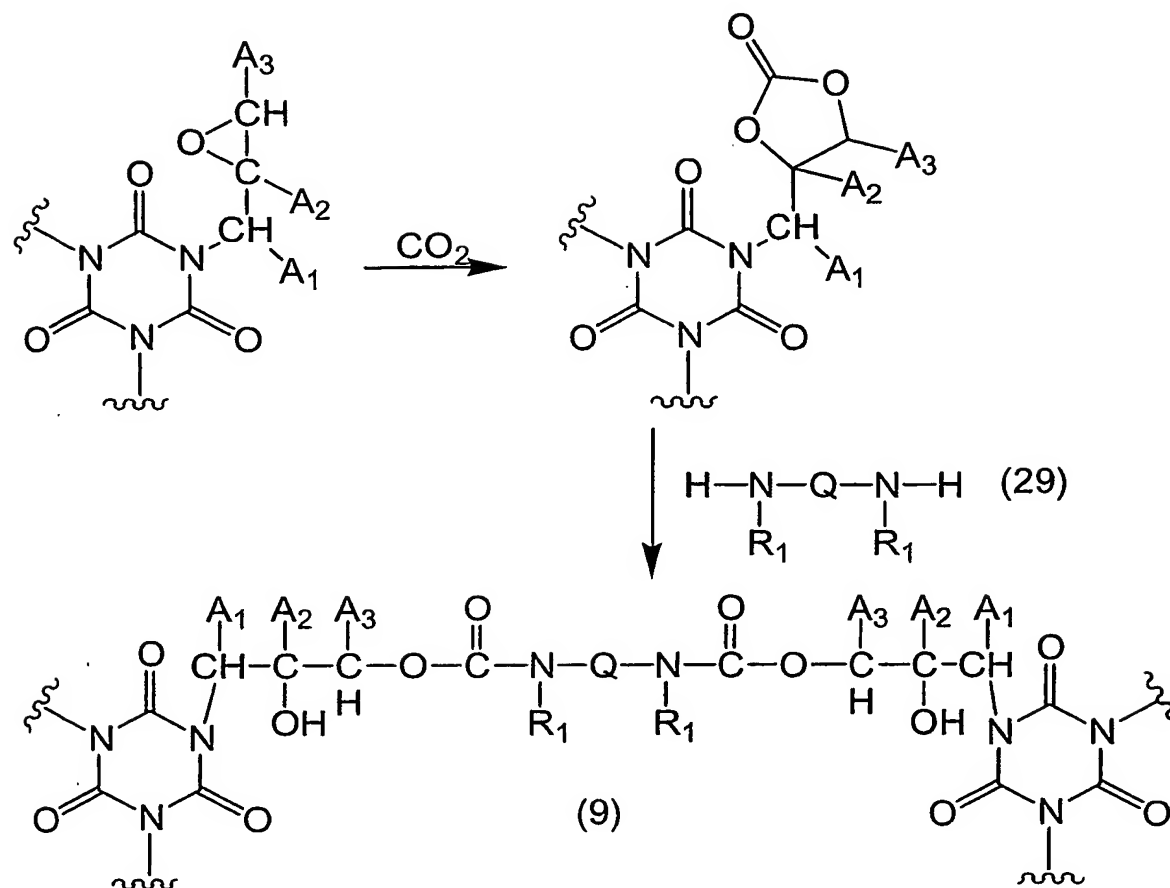
そのようなベンゼン環を有する化合物としては、例えば、3-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2-アミノ-3-ヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジクロロ-3-ヒドロキシ-6-メトキシ安息香酸、2, 4, 6-トリヨード-3-ヒドロキシ安息香酸、2, 4, 6-トリブromo-3-ヒドロキシ安息香酸、2-ブromo-4, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ安息香酸、2-フルオロ-5-ヒドロキシ安息香酸、3-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ-5-ブromo安息香酸、3-ヨード-5-ニトロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ安息香酸、4-クロロ-2-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヨード-2-ヒドロキ

シ安息香酸、3-メトキシ-2-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-イソプロピル-3-メチル安息香酸、4-アミノ-3,5-ジヨード-2-ヒドロキシ安息香酸、4,5-ジクロロベンゼン-1,3-ジカルボン酸、5-アミノ-2,4,6-トリヨードイソフタル酸、ベンゼン-1,4-ジカルボン酸、2,3,5,6-テトラブロモベンゼン-1,4-ジカルボン酸、4,5-ジクロロフタル酸、5-メトキシ-3-メチルフタル酸、3,4,5,6-テトラブロモフタル酸等を挙げることが出来る。

本発明の反射防止膜形成組成物において、前記の少なくとも二つのトリアジントリオン環がその窒素原子上で式(5)で表される連結基によって連結した構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物またはトリアジントリオン高分子化合物としては、式(9)で表される構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物を用いることができる。式(9)中、 A_1 、 A_2 及び A_3 はそれぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 Q は炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、 Ar または $-CH_2-Ar-CH_2-$ を表し、 R_1 は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表し、 R_2 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表す。

本発明の反射防止膜形成組成物における式(9)で表される構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物の分子量としては特に限定はないが、重量平均分子量として、例えば700～200000であり、例えば1000～50000である。

式(9)で表される構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物は、窒素原子上に式(13)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物に二酸化炭素を反応させてエポキシ環部分をジオキシラノン環に変換した後、アミン化合物式(29)と反応させることによって製造することができる。



ジオキシラノン環とアミン化合物式(29)の反応は、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド溶剤下、70℃で48時間反応させることにより行なうことができる。本反応において、式(29)で表される化合物は1種類のみを用いることができるが、又、2種類以上の化合物を組み合わせて用いることもできる。

本反応には、窒素原子上に式(13)で表される置換基を有する窒素原子を二つ又は三つ有するトリアジントリオン化合物を単独で用いることができるが、又、それらを組み合わせて用いることも出来る。式(13)の置換基を三つ有する化合物、すなわち、前記式(15)で表される化合物が好ましく用いられる。

本反応においては、式(13)の置換基を有する窒素原子を二つ又は三つ有するトリアジントリオン化合物のすべてのエポキシ環部分がジオキシラノン環に変換された後、式(29)の化合物と反応し前記式(5)の連結基の形成に関与する場合と、一つ又は二つの式(13)のエポキシ環部分が式(5)の連結基の形

成に関与し、残りの式(13)の置換基は未反応若しくは式(3)の置換基(R₂が水素原子)の形成に関与する場合、が考えられる。本反応により得られるトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物においては、その製造の原料となるトリアジン化合物中の一つ又は二つの式(13)の置換基が式(5)の連結基の形成、すなわちオリゴマー構造、高分子構造の形成に関与し、残りの式(13)の置換基は未反応若しくは式(3)の置換基の形成に関与している場合が考えられ、又、すべて(すなわち、二つ又は三つ)の式(13)の置換基が式(5)の連結基の形成、すなわちオリゴマー構造、高分子構造の形成に関与している場合が考えられる。

本反応によるトリアジントリオンオリゴマー化合物及びトリアジントリオン高分子化合物の製造においては式(13)の置換基を三つ有する化合物である前記式15)の化合物が好ましく用いられ、特に前記式(28)の化合物が好ましく用いられる。

式(9)で表される構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物の製造に使用される式(29)の化合物としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、フェニレンジアミン、2-ヒドロキシ-1, 3-プロピレンジアミン、1, 4-シクロヘキシルジアミン、キシレンジアミン、2, 6-ジクロロフェニレンジアミン、1, 4-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン等を挙げることが出来る。これらの化合物は、1種類のみを用いることが出来るが、又、2種類以上の化合物を組み合わせで用いることもできる。

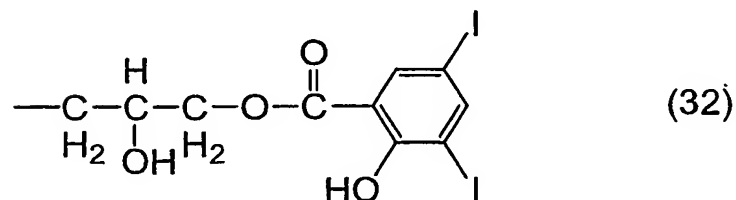
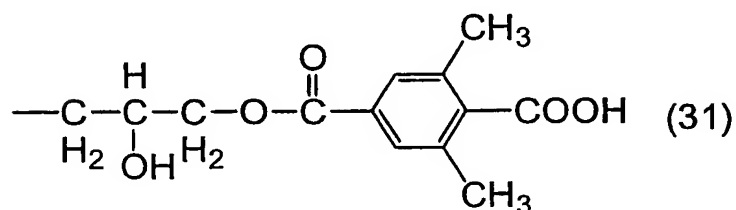
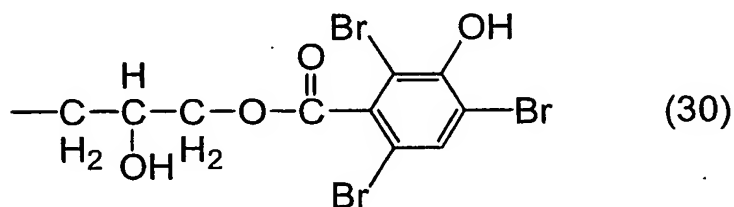
式(9)で表される構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物を含む本発明の反射防止膜形成組成物において、その組成物より形成される反射防止膜の特性、特に、リソグラフィプロセスに用いられる照射光に対する吸光特性、減衰係数、屈折率等は、本反応に使用される式(29)の化合物の種類に依存するものである。また、本発明の反射防止膜形成組成物より形成される反射防止膜のエッチングによる除去工程に要する時間に対しても、使用される式(29)の化合物の種類が影響を与えるものである。

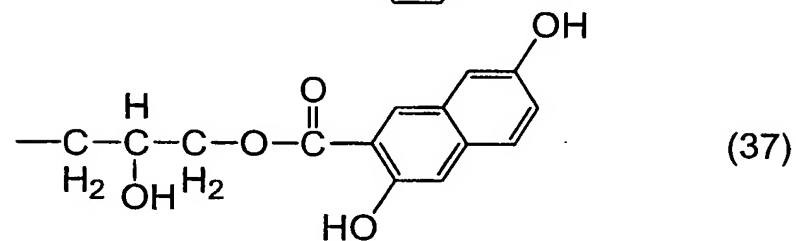
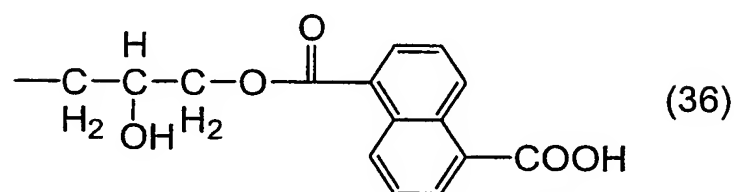
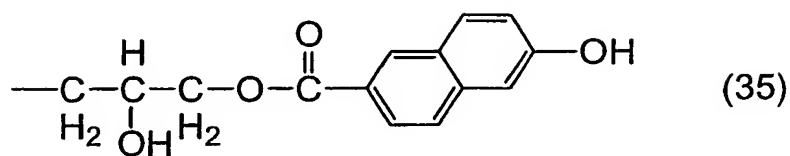
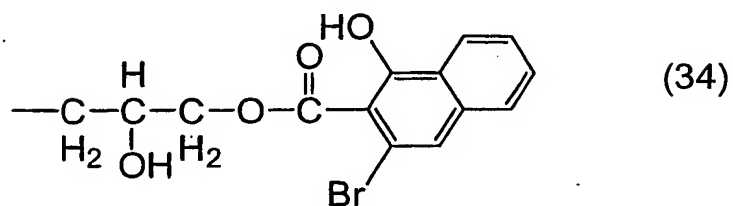
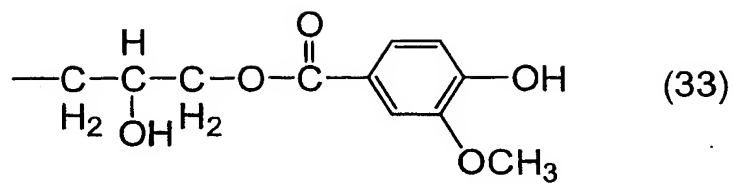
本発明の反射防止膜組成物を波長248nm(KrFエキシマレーザー)の光

を用いたプロセスに適用する場合には、式(29)の化合物としては、1,4-ジアミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレン、2,3-ジアミノナフタレン等のナフタレン環を有する化合物が好ましく用いられる。又、波長193nm (ArFエキシマレーザー) 及び波長157nm (F2エキシマレーザー) の光を用いたプロセスに適用する場合には、フェニレンジアミン、キシレンジアミン、2,6-ジクロロフェニレンジアミン、3,5-ジブromo-1,2-フェニレンジアミン、3,4,5,6-テトラヨード-1,2-フェニレンジアミン等のベンゼン環を有する化合物が好ましく用いられる。

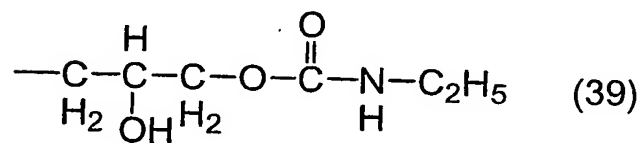
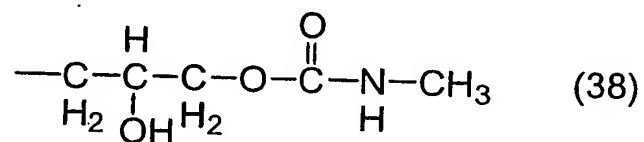
本発明の反射防止膜形成組成物に含まれる、窒素原子上の置換基として式(2)又は式(3)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物、少なくとも二つのトリアジントリオン環がその窒素原子上で式(4)又は式(5)で表される連結基によって連結した構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物またはトリアジントリオン高分子化合物、における式(2)、式(3)の置換基及び式(4)、式(5)の連結基としては以下のものが挙げられる。

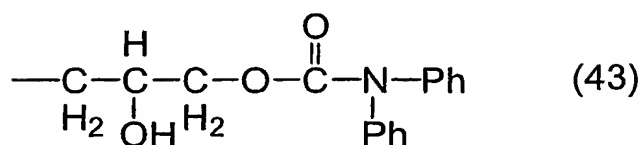
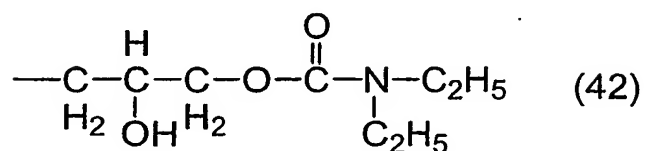
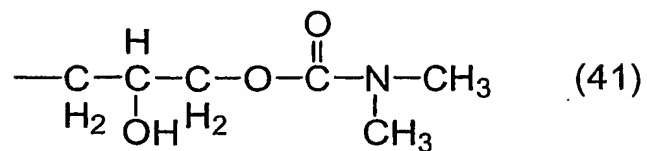
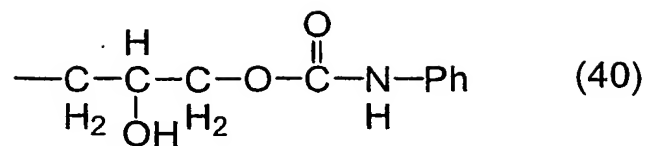
例えば、式(2)の置換基としては式(30)～(37)の置換基である。



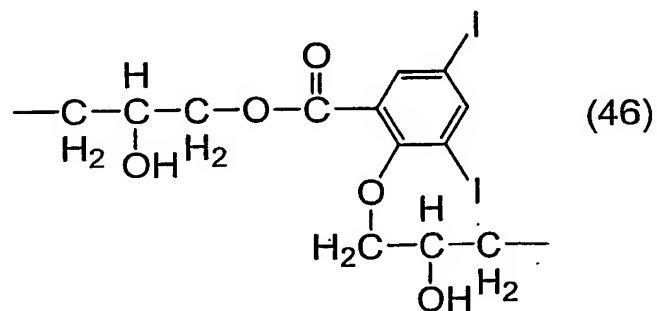
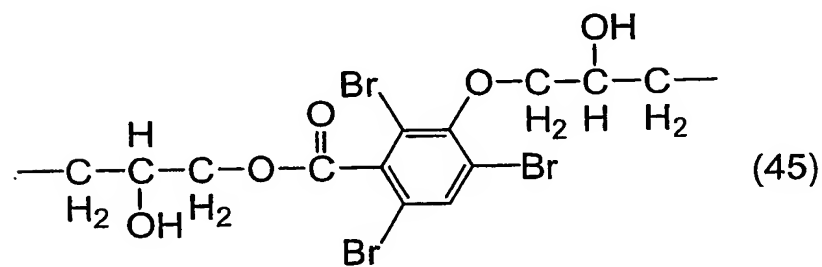
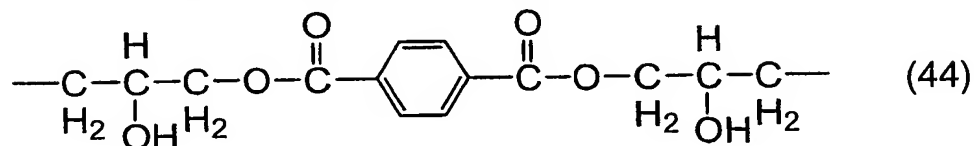


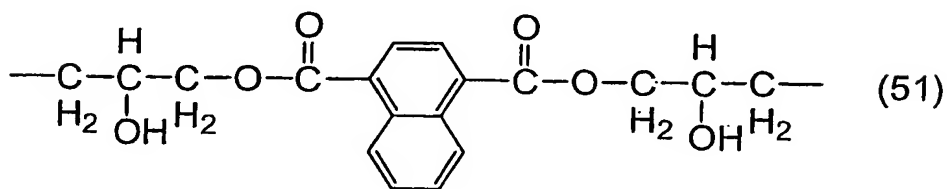
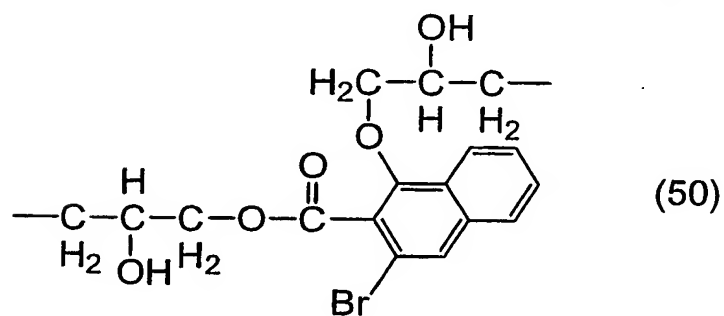
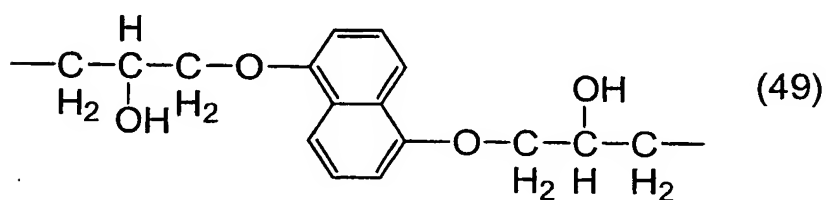
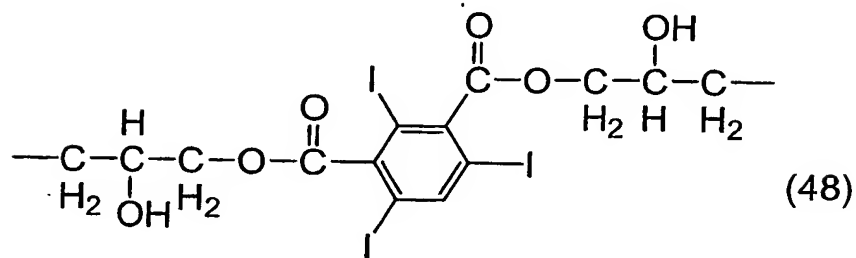
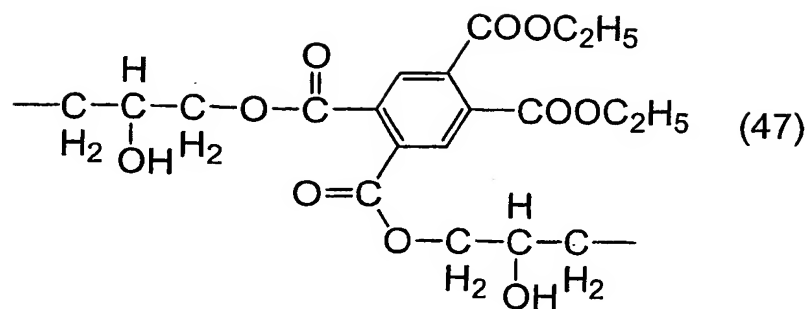
例えば、式（３）の置換基としては式（３８）～（４３）の置換基である。

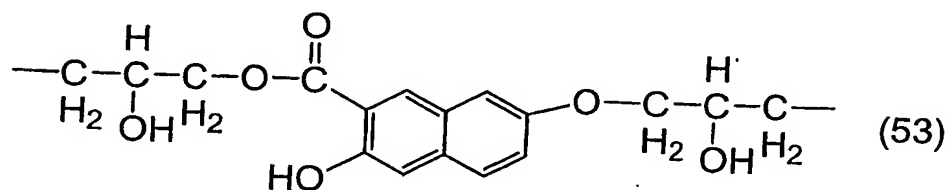
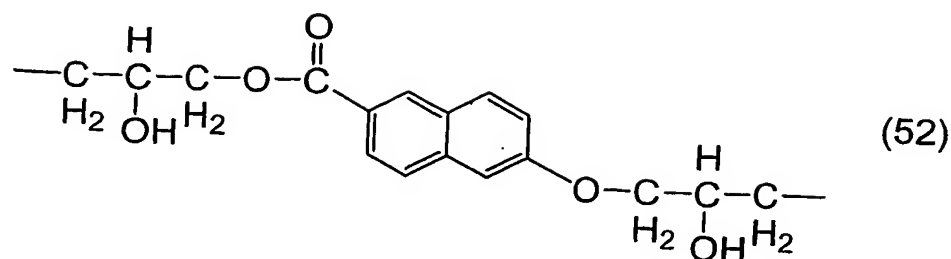




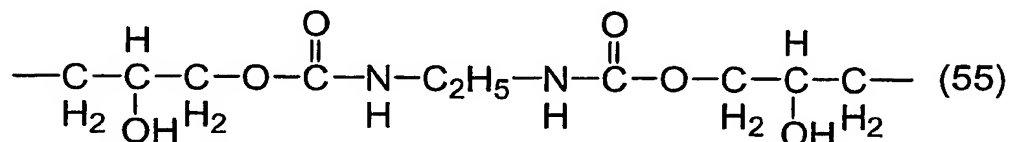
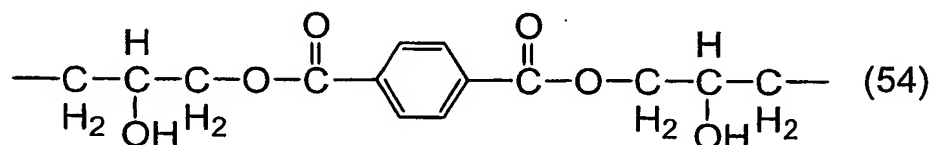
又、式(4)の連結基としては例えば、式(44)～(52)の連結基である。







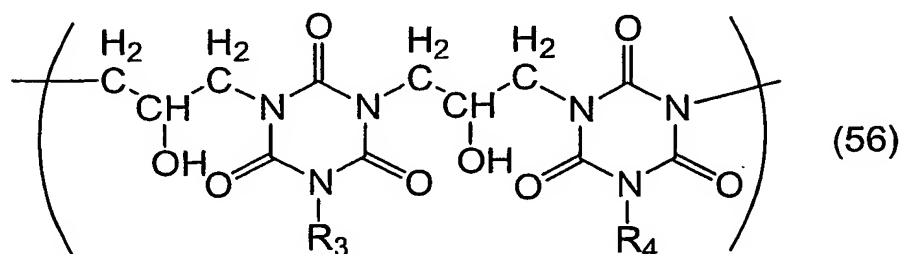
又、式(5)の連結基としては例えば、式(54)～(55)の連結基である。



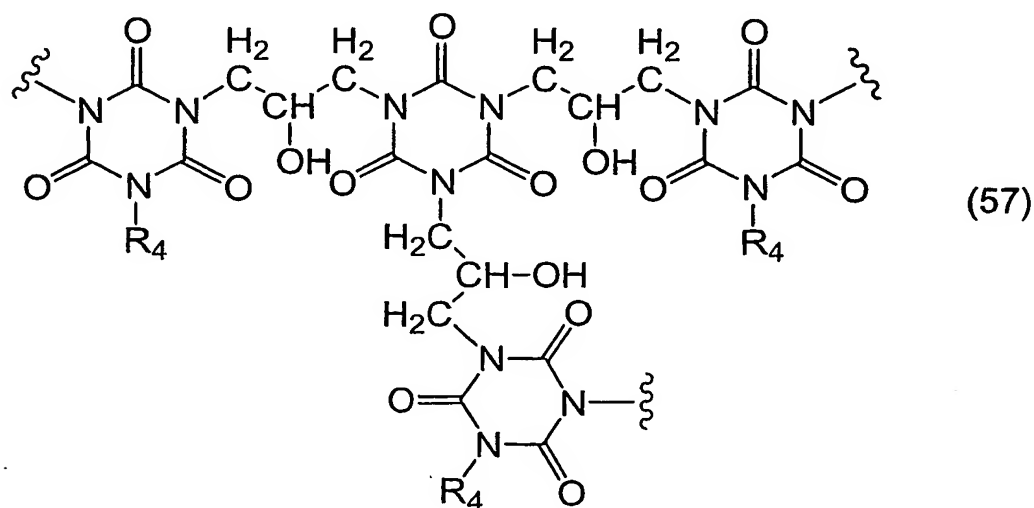
本発明の反射防止膜形成組成物において、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物としては、又、式（１０）で表される化合物と式（１１）又は式（１２）で表される化合物との反応生成物を挙げることができる。R₃は炭素数１～６のアルキル基、炭素数３～６のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基又は２，３－エポキシプロピル基を表し、R₄及びR₅は炭素数１～６のアルキル基、炭素数３～６のアルケニル基、フェニル基またはベンジル基を表し、R₆は炭素数１～６のアルキル基、フェニル基、ベンジル基又は－（CH₂）_nCOOHを表し、nは１、２又は３の数を表す。炭素数１～６のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルペン

チル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基等である。炭素数 3～6 のアルケニル基としては、例えば、アリル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-ペンテニル基等である。

式 (10) と式 (11) の化合物は、例えば、シクロヘキサノンやプロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤中で、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミドを触媒とし、加熱還流下で反応させることにより、反応生成物として式 (56) で表される構造単位より成る化合物を与える。



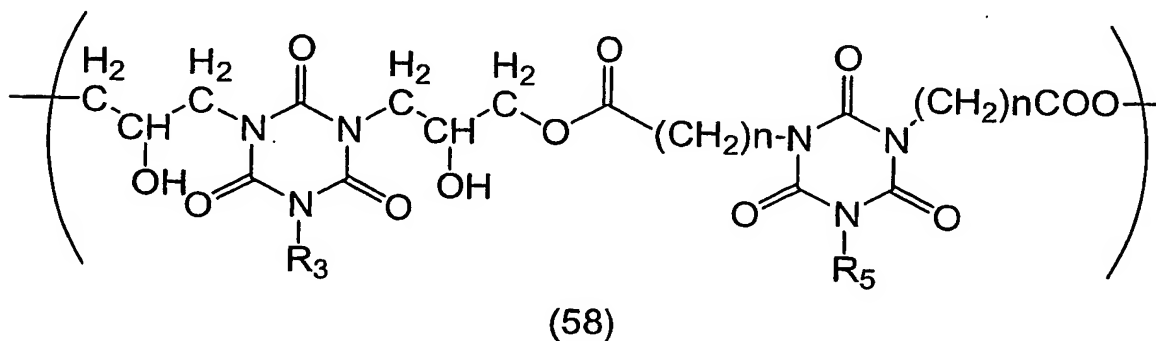
また、式 (10) において R_3 が 2, 3-エポキシプロピル基である場合には、その三つのエポキシ環部分がすべて式 (11) の化合物と反応することができ、式 (57) で表される構造単位を有する化合物を与えることができる。



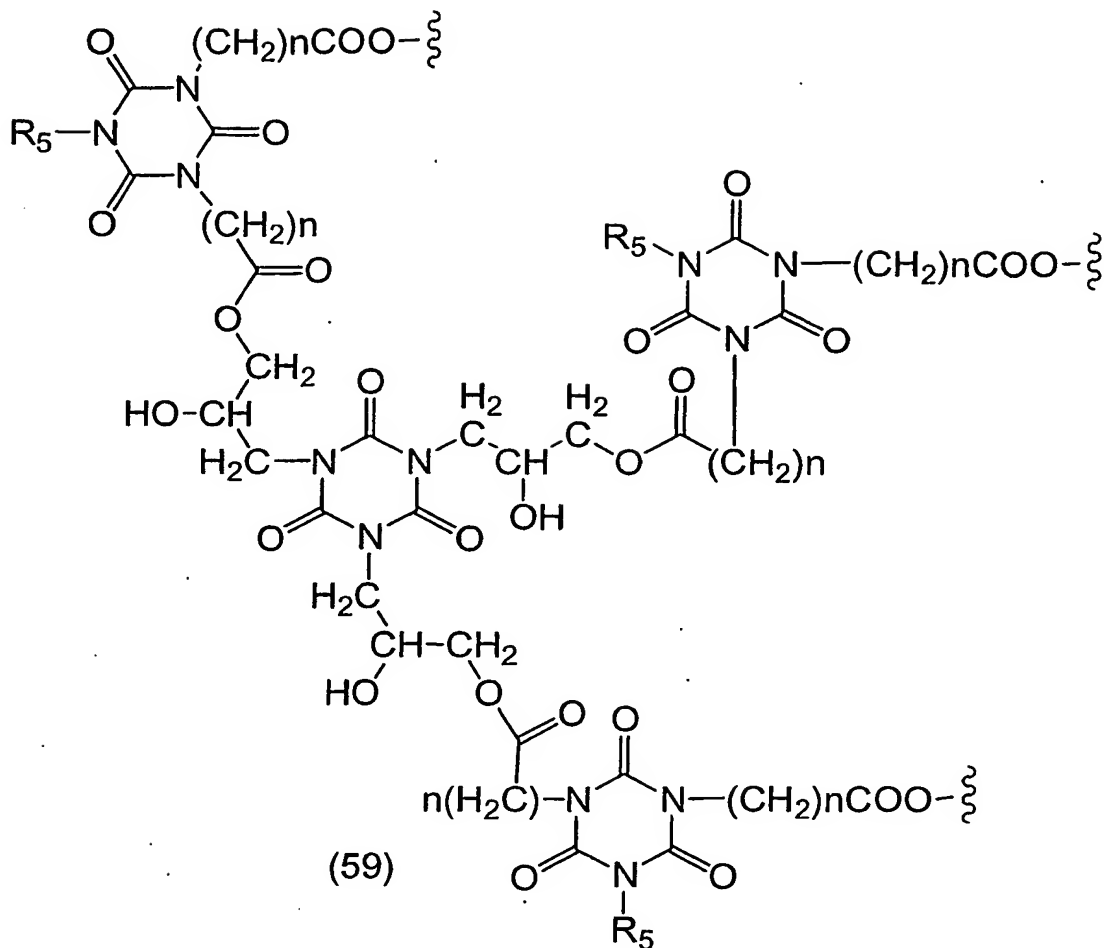
反応生成物に含まれる式 (56) 及び式 (57) の構造単位の数 は反応条件により変動するものである。本発明の反射防止膜形成組成物に使用される反応生成

物としては、式（５６）の構造単位が１～１００００含まれており、分子量が重量平均分子量として４００～１００００００であるオリゴマー化合物、高分子化合物が好ましく用いられる。また、式（５７）の構造単位が１～１００００含まれており、分子量が重量平均分子量として４００～１００００００であるオリゴマー化合物、高分子化合物が好ましく用いられる。

式（１０）と式（１２）の化合物は、例えば、シクロヘキサノンやプロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤中で、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミドを触媒とし、加熱還流下で反応させることにより反応生成物を与える。式（１２）において R_6 が炭素数１～６のアルキル基、フェニル基又はベンジル基である場合は式（１２）の一つのカルボキシル基が式（１０）のエポキシ環と反応した化合物を反応生成物として与える。式（１２）において R_6 が $-(CH_2)_nCOOH$ である場合は、その二つのカルボキシル基がそれぞれ別個の式（１０）で表される化合物のエポキシ環と反応し、反応生成物として式（５８）で表される構造単位より成る化合物を与える。



また、式（１０）において R_3 が２，３－エポキシプロピル基である場合には、その三つのエポキシ環部分がすべて式（１２）のカルボキシル基と反応することができ、式（５９）で表される構造単位を有する化合物を与えることができる。



反応生成物に含まれる式(58)及び式(59)の構造単位の数反応条件により変動するものである。本発明の反射防止膜形成組成物に使用される反応生成物としては、式(58)の構造単位が1～10000含まれており、分子量が重量平均分子量として400～1000000であるオリゴマー化合物、高分子化合物が好ましく用いられる。また、式(59)の構造単位が1～10000含まれており、分子量が重量平均分子量として400～1000000であるオリゴマー化合物、高分子化合物が好ましく用いられる。

本発明の反射防止膜形成組成物においては、式(56)の構造単位を含む反応生成物と式(58)の構造単位を含む反応生成物を組み合わせて用いることも可能である。

反応生成物の製造に用いられる式(10)の化合物としては、例えば、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸、モノメチルジグリシジルイソシアヌル酸、モ

ノエチルジグリシジルイソシアヌル酸、モノブチルジグリシジルイソシアヌル酸、モノフェニルジグリシジルイソシアヌル酸、モノベンジルジグリシジルイソシアヌル酸が挙げられる。

式(11)の化合物としては、例えば、モノアリルイソシアヌル酸、モノメチルイソシアヌル酸、モノエチルイソシアヌル酸、モノブチルイソシアヌル酸、モノフェニルイソシアヌル酸、モノベンジルイソシアヌル酸が挙げられる。

そして、式(12)の化合物としては、例えば、ジメチルモノカルボキシエチルイソシアヌル酸、ジエチルモノカルボキシエチルイソシアヌル酸、ジアリルカルボキシエチルイソシアヌル酸、ジブチルモノカルボキシエチルイソシアヌル酸、ジフェニルモノカルボキシエチルイソシアヌル酸、ジベンジルモノカルボキシエチルイソシアヌル酸が挙げられる。

本発明の反射防止膜形成組成物は、上塗りするフォトレジストとのインターミキシングを防ぐ意味で、塗布後加熱により架橋させることが好ましく、本発明の反射防止膜形成組成物はさらに架橋剤成分を含むことができる。そのような架橋剤としては、メチロール基、メトキシメチル基といった架橋形成置換基を有するメラミン系化合物や置換尿素系化合物や、エポキシ基を含有する高分子化合物等が挙げられる。少なくとも2個の架橋形成置換基を有する架橋剤であり、メトキシメチル化グリコウリル、またはメトキシメチル化メラミンなどの化合物であり、好ましくは、テトラメトキシメチルグリコールウリル、またはヘキサメトキシメチルメラミンである。また、テトラメトキシメチル尿素、テトラブトキシメチル尿素などの化合物も挙げられる。架橋剤の添加量は、使用する塗布溶剤、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、全組成物において0.001～20質量%、好ましくは0.01～15質量%、さらに好ましくは0.05～10質量%である。これら架橋剤は自己縮合による架橋反応を起こすこともあるが、本発明の反射防止膜形成組成物に含まれる窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又は窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン高分子化合物の架橋形成置換基、例えば、前記式(1)、式

(2)、式(3)、式(4)、式(5)、式(56)、式(57)、式(58)、式(59)中の水酸基と架橋反応を起こすこともできる。

本発明では前記架橋反応を促進するための触媒として、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸、サリチル酸、スルホサリチル酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、などの酸性化合物及び／又は、2,4,4,6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシラート、2-ニトロベンジルトシラート等の熱酸発生剤を配合する事が出来る。配合量は全固形分中で、例えば0.02～10質量%であり、また、例えば0.04～5質量%である。

本発明の反射防止膜形成組成物には更に、水酸基、カルボキシル基、アミノ基及びチオール基の中から選ばれる少なくとも一つの架橋形成置換基を有する樹脂を添加することができる。このような樹脂を添加することにより、本発明の反射防止膜形成組成物より形成される反射防止膜の屈折率、減衰係数、エッチング速度等の特性を調節することができる。そのような樹脂としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ビニルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸などを構成単位の一つとして含有する樹脂を挙げることができる。このような樹脂の重量平均分子量としては500～1000000であればよく、好ましくは500～500000であり、また、1000～100000である。本発明の反射防止膜形成組成物におけるこのような樹脂の含有量は全固形分中で、20質量%以下、好ましくは15質量%以下の割合である。

そのような樹脂としては、例えば、ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、2-ヒドロキシプロピルアクリレートとメチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルアクリレートとイソプロピルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと2,2,2-トリクロロエチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと2-クロロエチルメタ

クリレータのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとシクロヘキシルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとノルマルオクチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとビニルアルコールのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとアクリル酸のコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとマレイミドのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとアクリロニトリルのコポリマー、ビニルアルコールとメチルメタクリレートのコポリマー、ビニルアルコールとマレイミドのコポリマー、ビニルアルコールとメチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルとエチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートのコポリマー、メタクリル酸とエチルメタクリレートのコポリマー、メタクリル酸とマレイミドのコポリマー等を挙げることができる。

本発明の反射防止膜形成組成物は、リソグラフィ工程で上層に被覆されるフォトリソレジストとの酸性度を一致させる為に、光酸発生剤を添加する事が出来る。好ましい光酸発生剤としては、例えば、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩系光酸発生剤類、フェニルービス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン含有化合物系光酸発生剤類、ベンゾイントシレート、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート等のスルホン酸系光酸発生剤類等が挙げられる。上記光酸発生剤の添加量は全固形分において0.02~3質量%、好ましくは0.04~2質量%である。

本発明の反射防止膜形成組成物には更に、吸光性化合物、吸光性樹脂を添加することができる。吸光性化合物、吸光性樹脂を添加することにより、本発明の反射防止膜形成組成物より形成される反射防止膜の屈折率、減衰係数、エッチング速度等の特性を調節することが可能である。このような吸光性化合物、吸光性樹脂としては、反射防止膜の上に設けられるフォトリソレジスト層中の感光成分の感光特性波長領域における光に対して高い吸収能を有し、基板からの反射によって生じる定在波や基板表面の段差による乱反射を防げるものであれば用いることができる。また、用いられる吸光性樹脂の重量平均分子量としては500~1000

000であり、好ましくは500～500000であり、また、1000～10000である。

これら吸光性化合物、吸光性樹脂は1種のみを用いることもできるが、2種以上を組み合わせ用いることもできる。本発明の反射防止膜形成組成物における吸光性化合物、吸光性樹脂の配合量は、全固形分中において0.01質量%以上であり、1質量%～90質量%であり、例えば1質量%～50質量%であり、また、例えば5質量%～40質量%である。

吸光性化合物としては、例えば、フェニル化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アゾ化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、アントラキノン化合物、トリアジン化合物、トリアジントリオン化合物、キノリン化合物などを使用することができる。フェニル化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、トリアジン化合物、トリアジントリオン化合物が好ましく用いられる。

少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するフェニル化合物、1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するナフタレン化合物、少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するアントラセン化合物が好ましく使用される。

少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するフェニル化合物としては、フェノール、プロモフェノール、4,4'-スルフォニルジフェノール、tert-ブチルフェノール、ビフェノール、安息香酸、サリチル酸、ヒドロキシイソフタル酸、フェニル酢酸、アニリン、ベンジルアミン、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、フェニルアラニン、フェノキシプロパノール、等を挙げることができる。

少なくとも1つの水酸基、アミノ基、又はカルボキシル基を有するナフタレン化合物としては、1-ナフタレンカルボン酸、2-ナフタレンカルボン酸、1-ナフトール、2-ナフトール、1-アミノナフタレン、ナフチル酢酸、1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、3,7-ジヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、6-ブロモ-2-ヒドロキシナフタレン、2,6-ナフタレンジカルボン酸、等を挙げることができる。

少なくとも1つの水酸基、アミノ基、又はカルボキシル基を有するアントラセン化合物としては、9-アントラセンカルボン酸、9-ヒドロキシメチルアントラセン、1-アミノアントラセン、等を挙げることができる。

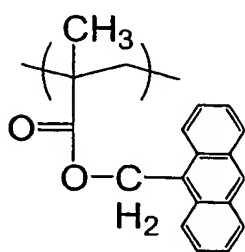
吸光性樹脂としては、例えば、その構造内にベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環のような芳香環構造、ピリジン環、キノリン環、チオフェン環、チアゾール環、トリアジン環、オキサゾール環のようなヘテロ芳香環構造を有する樹脂を用いることができる。

そのような吸光性樹脂としては、その繰り返し構成単位内にベンゼン環、ナフタレン環及びアントラセン環の中から選ばれた少なくとも一つの芳香環構造を有する樹脂を用いることができる。

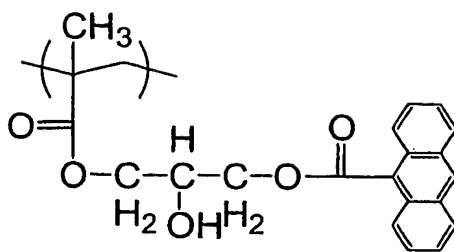
ベンゼン環を有する樹脂としては、ノボラック樹脂、ハロゲン化ノボラック樹脂、ポリスチレン、ポリヒドロキシスチレン等が挙げられる。また、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレン、ヒドロキシスチレンなどを構成単位として含有する樹脂を挙げることにもできる。そのような樹脂としては、ベンジルメタクリレートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートのコポリマー、スチレンと2-ヒドロキシエチルメタクリレートのコポリマー、ヒドロキシスチレンとエチルメタクリレートのコポリマー、ベンジルメタクリレートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとエチルメタクリレートのターポリマー、スチレンと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとメチルメタクリレートのターポリマー等を挙げることができる。

更に、ベンゼン環を有する樹脂としては、米国特許6323310号に記載されている、メラミン化合物（商品名サイメル303）とベンゾグアナミン化合物（商品名サイメル1123）から製造される樹脂を挙げることにもできる。

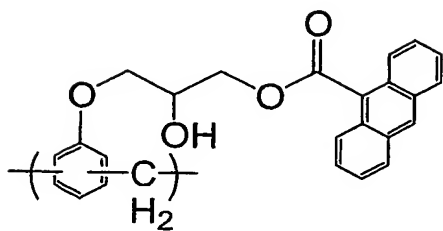
ナフタレン環、アントラセン環を有する樹脂としては、例えば、以下に示す構成単位（(a)～(g)）を含有する樹脂を挙げることができる。



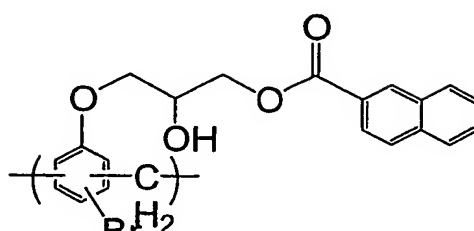
(a)



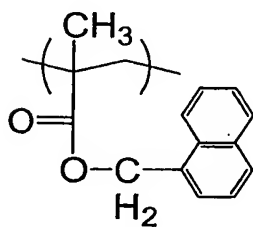
(b)



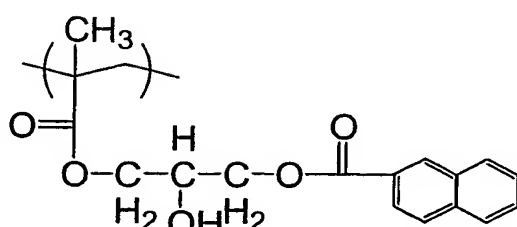
(c)



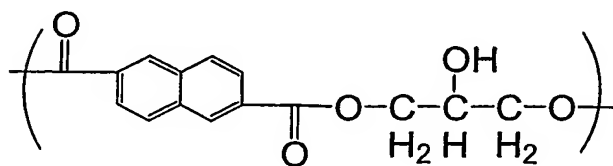
(d)



(e)



(f)



(g)

本発明の反射防止膜形成組成物には、上記以外に必要なに応じて更なるレオロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤などを添加することができる。

レオロジー調整剤は、主に反射防止膜形成組成物の流動性を向上させ、特にベーク工程において、ホール内部への反射防止膜形成組成物の充填性を高める目的

で添加される。具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、またはノルマルブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体を挙げることができる。これらのレオロジー調整剤は、リソグラフィ用反射防止膜形成組成物の全組成物において通常30質量%未満の割合で配合される。

接着補助剤は、主に基板あるいはフォトレジストと反射防止膜形成組成物の密着性を向上させ、特に現像においてフォトレジストが剥離しないようにする目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフエニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフエニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N，N'-ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環式化合物や、1，1-ジメチルウレア、1，3-ジメチルウレア等の尿素、またはチオ尿素化合物を挙げることができる。これらの接着補助剤は、リソグラフィ用反射防止膜の全組成物中で、通常5質量%未満、好ましくは2質量%未満の割合で配合される。

本発明の反射防止膜形成組成物には、ピンホールやストレーション等の発生が

なく、表面むらに対する塗布性をさらに向上させるために、界面活性剤を配合することができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフエノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明のリソグラフィ用反射防止膜形成組成物の全組成物において、通常0.2質量%以下、好ましくは0.1質量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

本発明で、上記ポリマーを溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、

キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、または2種以上の組合せで使用される。

さらに、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。これらの溶剤の中でプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、及びシクロヘキサノンがレベリング性の向上に対して好ましい。

本発明における反射防止膜の上層に塗布されるフォトレジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用できる。光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーからなる化学増幅型レジスト、アルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学増幅型レジストなどがあり、例えば、シプレー社製、商品名APEX-Eが挙げられる。また、Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334 (2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364 (2000)、やProc. SPIE, Vol. 3999, 365-374 (2000)に記載されているような、含フッ素原子ポリマー系フォトレジストも挙げることもできる。

本発明のリソグラフィ用反射防止膜形成組成物を使用して形成した反射防止膜を有するポジ型フォトレジストの現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン

類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びコリンである。

次に本発明のフォトレジストパターン形成法について説明すると、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えば、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、ガラス基板、ITO基板等）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により反射防止膜形成組成物を塗布後、焼成（ベーク）して硬化させ反射防止膜を作成する。ここで、反射防止膜の膜厚としては、例えば0.01～3.0 μm であり、また、例えば0.03～1.0 μm である。また塗布後、焼成する条件としては、例えば80～250℃で0.5～120分間であり、また、例えば、150～250℃で0.5～10分間である。その後フォトレジストを塗布し、所定のマスクを通して露光し、現像、リンス、乾燥することにより良好なフォトレジストパターンを得ることができる。必要に応じて露光後加熱（PEB: Post Exposure Bake）を行うこともできる。そして、フォトレジストが前記工程により現像除去された部分の反射防止膜をドライエッチングにより除去し、所望のパターンを基板上に形成することができる。

本発明の窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又は窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン高分子化合物を含む反射防止膜形成組成物より形成した反射防止膜は、波長248 nm、波長193 nm又は波長157 nmの照射光を効率よく吸収する性質を有している。その為、基板からの反射光の防止効果が高く、その結果、上層のフォトレジストパターンを良好に形成す

ることができるものである。又、本発明の窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又は窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン高分子化合物を含む反射防止膜形成組成物より作製した反射防止膜は、トリアジントリオン環というヘテロ原子（窒素原子、酸素原子）を多く含んだ構造を含んでいるため、フォトレジストと比較して大きなドライエッチング速度を有している。

また、式（１）の化合物に含まれているM部分の構造の選択、又は、式（２）で表される置換基及び式（４）で表される連結基に含まれているAr部分の構造の選択、すなわち、ベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環、という環構造の選択及びそれら環上の置換基の種類、数の選択によって、使用される照射光に対する反射防止膜の吸光特性、減衰係数、屈折率等を調節することが出来るものである。

本発明の反射防止膜形成組成物より形成した反射防止膜の減衰係数k値としては、波長248nmの光に対しては、0.40～0.65であり、または0.40～0.60であり、または0.45～0.65である。また、波長193nmの光に対しては、0.20～0.60であり、または0.25～0.60である。そして、波長157nmの光に対しては、0.20～0.50であり、または0.30～0.45であり、または0.30～0.40である。

さらに、本発明の反射防止膜形成組成物より形成した反射防止膜は、プロセス条件によっては、反射光を防止する機能と、更には基板とフォトレジストとの相互作用の防止、フォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用の防止、又は、露光時或いは加熱時に基板から発生する物質のフォトレジストへの悪影響の防止、等の機能とを有する膜としての使用が可能である。

以下、本発明を実施例、比較例により更に具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

合成例 1

トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート（日産化学工業（株）

製、商品名TEPIC) 5.0 g、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸 4.8 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.02 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル39 gに溶解させた後、130℃で24時間反応させオリゴマー化合物の溶液を得た。得られたオリゴマー化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は3400であった。

なお、本合成例によって得られたオリゴマー化合物には、置換基式(35)を有するトリアジントリオン化合物および連結基式(52)によってトリアジントリオン環が連結されたオリゴマー化合物が含まれるものと推定される。

合成例 2

トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート(日産化学工業(株)製、商品名TEPIC) 4.0 g、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸 6.1 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.02 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル42 gに溶解させた後、130℃で24時間反応させオリゴマー化合物の溶液を得た。得られたオリゴマー化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は1700であった。

なお、本合成例によって得られたオリゴマー化合物には、置換基式(35)を有するトリアジントリオン化合物および連結基式(52)によってトリアジントリオン環が連結されたオリゴマー化合物が含まれるものと推定される。

合成例 3

トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート(日産化学工業(株)製、商品名TEPIC) 4.0 g、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸 7.2 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.02 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル45 gに溶解させた後、130℃で24時間反応させオリゴマー化合物の溶液を得た。得られたオリゴマー化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は1200であった。

なお、本合成例によって得られたオリゴマー化合物には、置換基式(35)を有するトリアジントリオン化合物および連結基式(52)によってトリアジントリオン環が連結されたオリゴマー化合物が含まれるものと推定される。

合成例 4

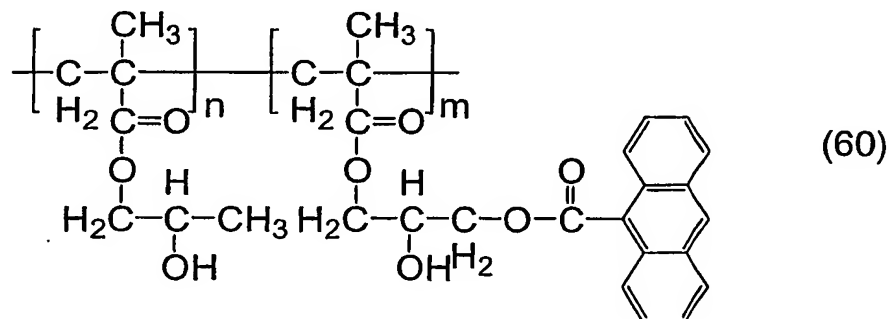
トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート(日産化学工業(株)製、商品名TEPIC) 1.7 g、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸 3.4 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.09 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 20 g に溶解させた後、130℃で24時間反応させオリゴマー化合物の溶液を得た。得られたオリゴマー化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は1200であった。

なお、本合成例によって得られたオリゴマー化合物には、置換基式(35)を有するトリアジントリオン化合物および連結基式(52)によってトリアジントリオン環が連結されたオリゴマー化合物が含まれるものと推定される。

合成例 5

グリシジルメタクリレート 21 g と 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 39 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 242 g に溶解させた後、70℃まで昇温させた。その後、反応液を70℃に保ちながらアゾビスイソブチロニトリル 0.6 g を添加し、70℃で24時間反応させグリシジルメタクリレートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの共重合高分子化合物の溶液を得た。得られた高分子化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は50000であった。

その共重合高分子化合物 20 g を有する溶液 100 g に、9-アントラセンカルボン酸 10 g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.3 g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 41 g を添加し、130℃で24時間反応させ式(60)の高分子化合物の溶液を得た。式(60)中n、mは該構成単位モノマーのモル比を表しn+m=1である。



合成例 6

トリスー(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート(日産化学工業(株)製、商品名TEPIC)0.70g、2,4,6-トリブromo-3-ヒドロキシ安息香酸2.44g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.04gをプロピレングリコールメチルエーテル12.72gに溶解させ、窒素置換後125℃で24時間反応させ、オリゴマー化合物の溶液を得た。得られたオリゴマー化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は1300であった。

なお、本合成例によって得られたオリゴマー化合物には、置換基式(30)を有するトリアジントリオン化合物および連結基式(45)によってトリアジントリオン環が連結されたオリゴマー化合物が含まれるものと推定される。

合成例7

トリスー(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート(日産化学工業(株)製、商品名TEPIC)2.0g、3,5-ジヨード-2-ヒドロキシ安息香酸6.70g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.115gをプロピレングリコールメチルエーテル35.25gに溶解させ、窒素置換後125℃で24時間反応させ、オリゴマー化合物の溶液を得た。得られたオリゴマー化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は2000であった。

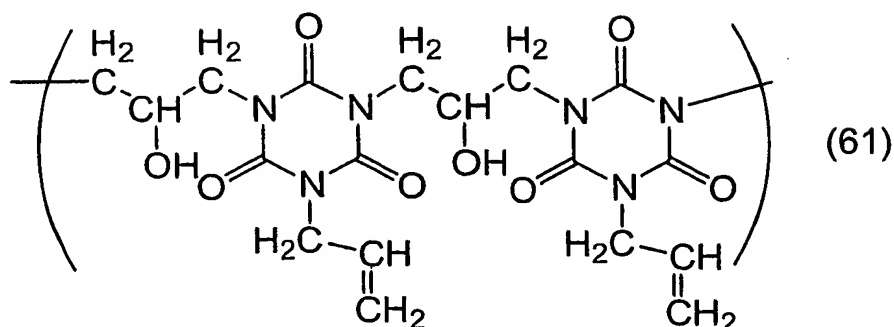
なお、本合成例によって得られたオリゴマー化合物には、置換基式(32)を有するトリアジントリオン化合物および連結基式(46)によってトリアジントリオン環が連結されたオリゴマー化合物が含まれるものと推定される。

合成例8

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸2.0gとモノアリルイソシアヌル酸1.2gをシクロヘキサノン13.2gに溶解させた後、反応液を120℃に加熱し、同時に反応液中に窒素を流した。その後、触媒としてベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.08gを添加し、窒素雰囲気下で21時間攪拌した。得られた反応生成物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は5800であった。

なお、本合成例によって得られた反応生成物は、式(61)構造単位を有する

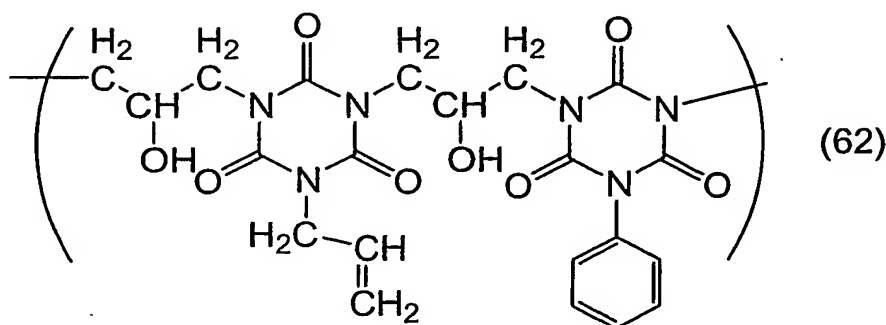
化合物が含まれるものと推定される。



合成例 9

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸 2.0 g とモノフェニルイソシアヌル酸 1.5 g をシクロヘキサノン 14.2 g に溶解させた後、反応液を 120℃ に加温し、同時に反応液中に窒素を流した。その後、触媒としてベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.08 g を添加し、窒素雰囲気下で 19 時間攪拌した。得られた反応生成物の GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は 2400 であった。

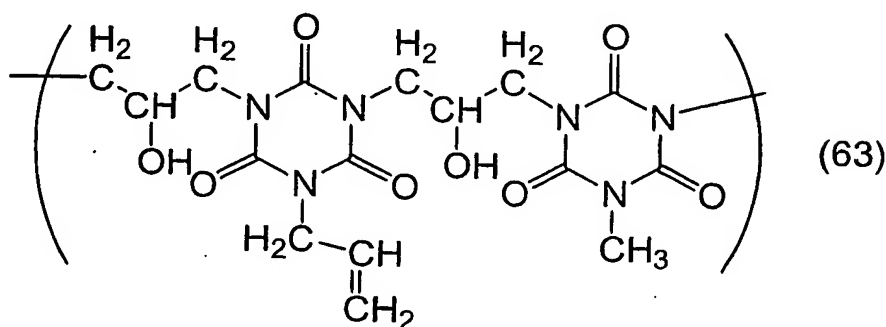
なお、本合成例によって得られた反応生成物は、式 (62) 構造単位を有する化合物が含まれるものと推定される。



合成例 10

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸 2.0 g とモノメチルイソシアヌル酸 1.0 g をシクロヘキサノン 12.4 g に溶解させた後、反応液を 120℃ に加温し、同時に反応液中に窒素を流した。その後、触媒としてベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.08 g を添加し、窒素雰囲気下で 19 時間攪拌し反応生成物を含む溶液を得た。

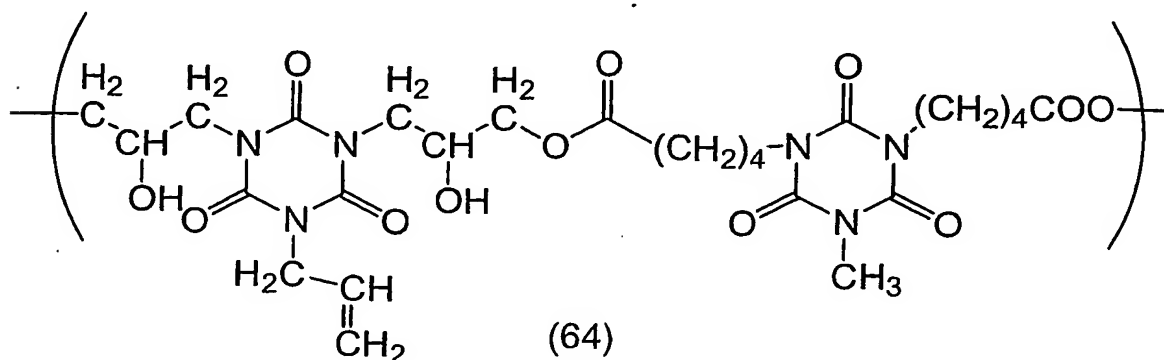
なお、本合成例によって得られた反応生成物は、式（６３）構造単位を有する化合物が含まれるものと推定される。



合成例 1 1

モノアリルジグリシジルイソシアヌレート 2.0 g とモノメチルジカルボキシブチルイソシアヌレート 2.2 g をシクロヘキサノン 17.4 g に溶解させた後、反応液を 120℃ に加温し、同時に反応液中に窒素を流した。その後、触媒としてベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.08 g を添加し、窒素雰囲気下で 19 時間攪拌した。得られた反応生成物の GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は 12200 であった。

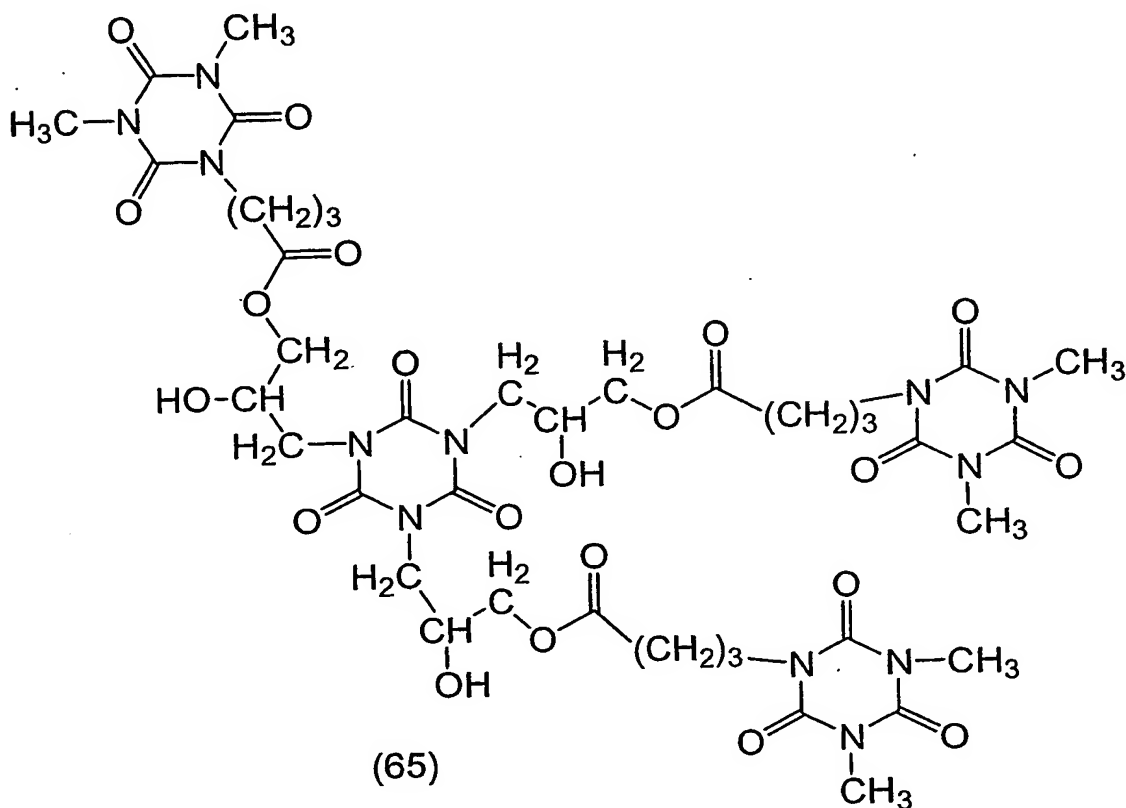
なお、本合成例によって得られた反応生成物は、式（６４）構造単位を有する化合物が含まれるものと推定される。



合成例 1 2

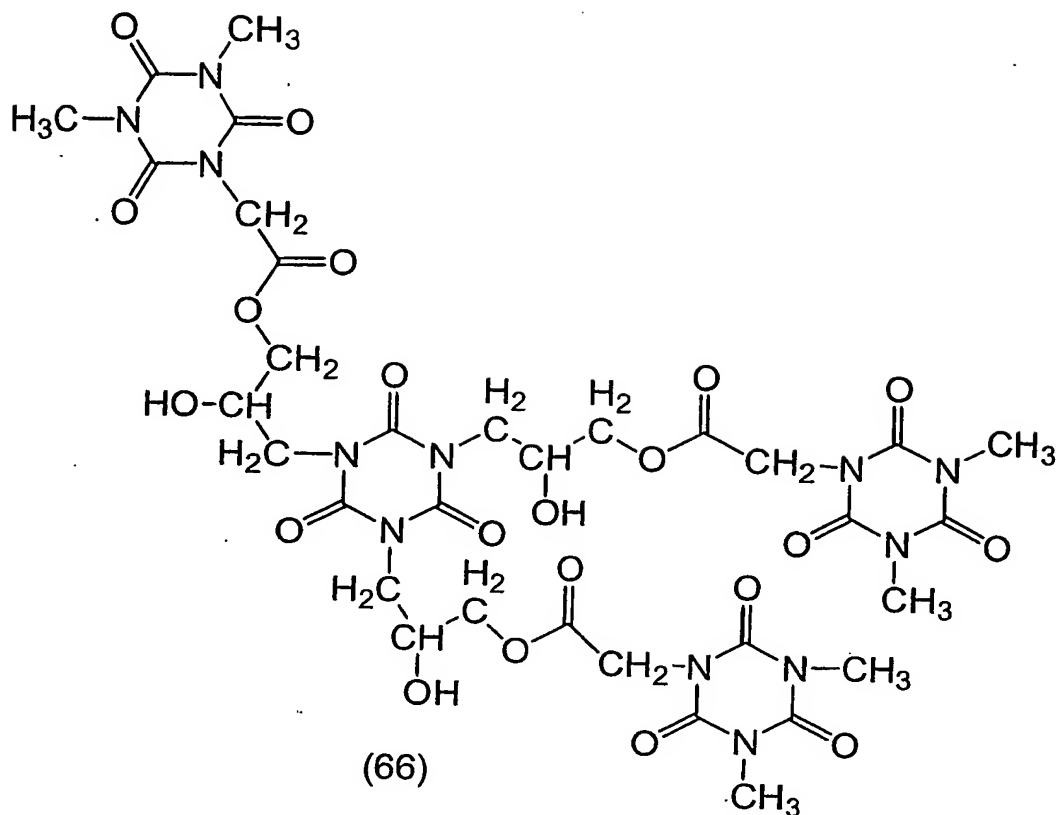
トリスー（２，３－エポキシプロピル）－イソシアヌレート（日産化学工業（株）製、商品名 TEPIC） 0.50 g とモノカルボキシプロピルジメチルイソシア

ヌレート 1. 2 g をジメチルホルムアミド 7. 0 g に溶解させた後、反応液を 120℃ に加温し、同時に反応液中に窒素を流した。その後、触媒としてベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0. 03 g を添加し、窒素雰囲気下で 20 時間攪拌して式 (65) で表される反応生成物を含む溶液を得た。



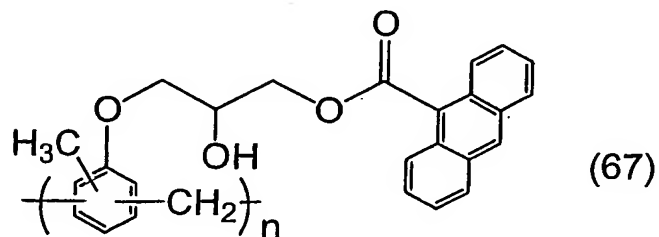
合成例 13

トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート (日産化学工業 (株) 製、商品名 TEPIC) 1. 8 g とモノカルボキシメチルジメチルイソシアヌレート 4. 0 g をシクロヘキサノン 23. 8 g に溶解させた後、反応液を 120℃ に加温し、同時に反応液中に窒素を流した。その後、触媒としてベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0. 1 g を添加し、窒素雰囲気下で 20 時間攪拌して式 (66) で表される反応生成物を含む溶液を得た。



合成例 1 4

クレゾールノボラック樹脂（旭チバ（株）製品、商品名 ECN 1299、重量平均分子量 3900）10 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 80 g に添加し溶解させた。その溶液に、9-アントラセンカルボン酸 9.7 g とベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.26 g を添加した後、105℃で24時間反応させ式（67）の樹脂化合物を得た。得られた樹脂化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は5600であった。



合成例 1 5

トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート(日産化学工業(株)製、商品名TEPIC) 6.8 g、3,7-ジヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸 12.9 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.37 gをシクロヘキサノン 80 gに溶解させた後、130℃で24時間反応させオリゴマー化合物の溶液を得た。得られたオリゴマー化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は1400であった。なお、本合成例によって得られたオリゴマー化合物には、置換基式(37)を有するトリアジントリオン化合物および連結基式(53)によってトリアジントリオン環が連結されたオリゴマー化合物が含まれるものと推定される。

合成例 16

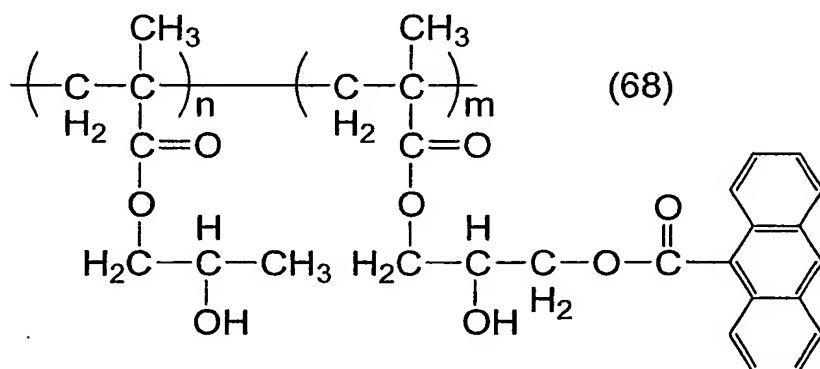
トリフルオロエチルメタクリレート 30 g、メタクリル酸 12.3 g及び2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 4.6 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル 201 gに溶解させた後、60℃まで昇温させた。その後、反応液を60℃に保ちながら2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル) 3.3 gを添加し、60℃で24時間反応させた。反応溶液を水とエタノールの混合溶媒に滴下し、析出した沈殿物を濾過し、トリフルオロエチルメタクリレートとメタクリル酸と2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの共重合高分子化合物を得た。得られた高分子化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は15000であった。

合成例 17

トリクロロエチルメタクリレート 30 gと2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 4.5 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル 145 gに溶解させた後、60℃まで昇温させた。その後、反応液を60℃に保ちながら2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル) 1.7 gを添加し、60℃で24時間反応させさせた。反応溶液を水とエタノールの混合溶媒に滴下し、析出した沈殿物を濾過し、トリクロロエチルメタクリレートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの共重合高分子化合物を得た。得られた高分子化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は11000であった。

合成例 18

グリシジルメタクリレート 21 g と 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 39 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 242 g に溶解させた後、70℃まで昇温させた。その後、反応液を 70℃に保ちながらアゾビスイソブチロニトリル 0.6 g を添加し、70℃で 24 時間反応させグリシジルメタクリレートと 2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの共重合高分子化合物の溶液を得た。得られた共重合高分子化合物の GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は 50000 であった。その高分子化合物 20 g を有する溶液 100 g に、9-アントラセンカルボン酸 10 g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.3 g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 41 g を添加し、130℃で 24 時間反応させ式 (68) の高分子化合物の溶液を得た。



実施例 1

上記合成例 1 で得たオリゴマー化合物 2 g を有する溶液 10 g にヘキサメトキシメチルメラミン（三井サイテック（株）製、商品名サイメル 303）0.3 g とピリジニウム-p-トルエンスルホン酸 0.03 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 20 g、及び乳酸エチル 28 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 2

上記合成例 2 で得たオリゴマー化合物 2 g を有する溶液 10 g にヘキサメトキシメチルメラミン（三井サイテック（株）製、商品名サイメル 303）0.3 g とピリジニウム-*p*-トルエンスルホン酸 0.03 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 20 g、及び乳酸エチル 28 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.10 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径 0.05 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 3

上記合成例 3 で得たオリゴマー化合物 2 g を有する溶液 10 g にヘキサメトキシメチルメラミン（三井サイテック（株）製、商品名サイメル 303）0.3 g とピリジニウム-*p*-トルエンスルホン酸 0.03 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 20 g、及び乳酸エチル 28 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.10 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径 0.05 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 4

上記合成例 4 で得た高分子化合物 2 g を有する溶液 10 g にテトラメトキシメチルグリコールウリル（三井サイテック（株）製、商品名パウダーリンク 1174）0.5 g とピリジニウム-*p*-トルエンスルホン酸 0.05 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 23 g、及び乳酸エチル 31 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.10 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径 0.05 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 5

上記合成例 6 で得たオリゴマー化合物 2 g を有する溶液 10 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 0.5 g とピリジニウム-*p*-トルエンスルホン酸 0.05 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 56.7 g をを加え溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.10 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径 0.05 μ m のポリエチレン製マイクロフィル

ターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 6

上記合成例 7 で得たオリゴマー化合物 2 g を有する溶液 10 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 0.5 g とピリジニウム-p-トールエンスルホン酸 0.05 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 56.7 g を加え溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 7

合成例 8 で得た反応生成物 1.2 g を含む溶液 6 g に、ヘキサメトキシメチルメラミン 0.3 g と、p-トールエンスルホン酸 0.03 g を混合し、乳酸エチル 23.7 g を加えた後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 8 ～実施例 12

上記と同様に合成例 9 ～合成例 13 で得た反応生成物 1.2 g を含む溶液 6 g に、それぞれ、ヘキサメトキシメチルメラミン 0.3 g と、p-トールエンスルホン酸 0.03 g を混合し、乳酸エチル 23.7 g を加えた後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 13

上記合成例 15 で得たオリゴマー化合物 2 g を有する溶液 10 g にテトラブトキシメチルグリコールウリル（三井サイテック（株）製、商品名サイメル 1170） 0.5 g、ピリジニウム-p-トールエンスルホン酸 0.05 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 20 g、乳酸エチル 59 g、及びシクロヘキサノン 12 g を加え溶液とした。その後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 14

上記合成例 15 で得たオリゴマー化合物 2 g を有する溶液 10 g にテトラブトキシメチルグリコールウリル（三井サイテック（株）製、商品名サイメル 1170）0.4 g、ヘキサメトキシメチルメラミン（三井サイテック（株）製、商品名サイメル 303）0.1 g、ピリジニウム-*p*-トルエンスルホン酸 0.05 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 16 g、乳酸エチル 49 g、及びシクロヘキサノン 8 g を加え溶液とした。その後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 15

上記合成例 15 で得たオリゴマー化合物 2 g を有する溶液 10 g にテトラブトキシメチルグリコールウリル（三井サイテック（株）製、商品名サイメル 1170）0.3 g、ヘキサメトキシメチルメラミン（三井サイテック（株）製、商品名サイメル 303）0.2 g、ピリジニウム-*p*-トルエンスルホン酸 0.05 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 16 g、乳酸エチル 49 g、及びシクロヘキサノン 8 g を加え溶液とした。その後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 16

上記合成例 15 で得たオリゴマー化合物 2 g を有する溶液 10 g にテトラブトキシメチルグリコールウリル（三井サイテック（株）製、商品名サイメル 1170）2.0 g、ピリジニウム-*p*-トルエンスルホン酸 0.2 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 14 g、乳酸エチル 43 g、及びシクロヘキサノン 6 g を加え溶液とした。その後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 17

上記合成例 15 で得たオリゴマー化合物 2 g を有する溶液 10 g にテトラブトキシメチルグリコールウリル（三井サイテック（株）製、商品名サイメル 1170）

0) 0.5 g、5-スルホサリチル酸0.05 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル12 g、乳酸エチル37 g、及びシクロヘキサノン4 gを加え溶液とした。その後、孔径0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 18

上記合成例15で得たオリゴマー化合物2 gを有する溶液10 gにテトラブトキシメチルグリコールウリル（三井サイテック（株）製、商品名サイメル1170）0.5 g、ジノニルナフタレンスルホナート0.09 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル12 g、乳酸エチル37 g、及びシクロヘキサノン4 gを加え溶液とした。その後、孔径0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 19

上記合成例15で得たオリゴマー化合物2 gを有する溶液10 gにテトラブトキシメチルグリコールウリル（三井サイテック（株）製、商品名サイメル1170）0.5 g、ピリジニウム-*p*-トルエンスルホン酸0.05 g、上記合成例16で得た高分子化合物0.09 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル10 g、乳酸エチル30 g、及びシクロヘキサノン2 gを加え溶液とした。その後、孔径0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 20

上記合成例15で得たオリゴマー化合物2 gを有する溶液10 gにテトラブトキシメチルグリコールウリル（三井サイテック（株）製、商品名サイメル1170）0.5 g、ピリジニウム-*p*-トルエンスルホン酸0.05 g、上記合成例17で得た高分子化合物0.18 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル10 g、乳酸エチル30 g、及びシクロヘキサノン2 gを加え溶液とした。その後、孔径0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、

孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

実施例 2 1

上記合成例 1 5 で得たオリゴマー化合物 2 g を有する溶液 10 g にトリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート(日産化学工業(株)製、商品名 T E P I C) 0.8 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 39 g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 47 g を加え溶液とした。その後、孔径0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

比較例 1

上記合成例 5 で得た高分子化合物 2 g を有する溶液 10 g にテトラメトキシメチルグリコールウリル(三井サイテック(株)製、商品名パウダーリンク 1 1 7 4) 0.5 g と p-トルエンスルホン酸 0.03 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 37.3 g、及びシクロヘキサノン 19.4 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

比較例 2

上記合成例 1 4 で得た樹脂 2 g を有する溶液 10 g に、ヘキサメトキシメチルメラミン 0.53 g と、p-トルエンスルホン酸 1 水和物 0.05 g を混合し、乳酸エチル 14.3 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.13 g、及びシクロヘキサノン 2.61 g に溶解させ 9% 溶液とした後、孔径0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

比較例 3

上記合成例 1 8 で得た高分子化合物 2 g を有する溶液 10 g にヘキサメトキシメチルメラミン 0.3 g、p-トルエンスルホン酸 0.01 g、プロピレングリ

コールモノメチルエーテル 37.3 g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 19.4 g を加え溶液とした。その後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

フォトレジスト溶剤への溶出試験

実施例 1～21 及び比較例 1～3 で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーにより、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で 205℃ 1 分間焼成し、反射防止膜（膜厚 0.10 μm ）を形成した。この反射防止膜をフォトレジストに使用する溶剤、例えば乳酸エチル、並びにプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、その溶剤に不溶であることを確認した。

フォトレジストとのインターミキシングの試験

実施例 1～6、13～21 及び比較例 1、3 で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーにより、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で 205℃ 1 分間加熱焼成し、反射防止膜（膜厚 0.10 μm ）を形成した。このリソグラフィー用反射防止膜の上層に、市販のフォトレジスト溶液（シプレー社製、商品名 UV113 等）をスピナーにより塗布した。ホットプレート上で 120℃ 1 分間加熱し、フォトレジストを露光後、露光後加熱（PEB: Post Exposure Bake）を 115℃ 1.5 分間行なった。フォトレジストを現像させた後、反射防止膜の膜厚を測定し、実施例 1～6、13～21 及び比較例 1、3 で調製した反射防止膜形成組成物溶液から得たリソグラフィー用反射防止膜とフォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないことを確認した。

同様に、実施例 7～9 及び比較例 2 で調製した反射防止膜形成組成物溶液より形成した反射防止膜（膜厚 0.23 μm ）の上層に、市販のフォトレジスト溶液（住友化学工業（株）社製、商品名 PAR710）をスピナーにより塗布した。ホットプレート上で 90℃ 1 分間加熱し、フォトレジストを露光後、露光後加熱（PEB: Post Exposure Bake）を 90℃ で 1.5 分間行なった。フォトレジストを現像させた後、反射防止膜の膜厚を測定し、実施例 7～9 及び比較例 2 で調製した反射防止膜形成組成物溶液から得た反射防止膜とフォトレジ

スト層とのインターミキシングが起こらないことを確認した。

光学パラメーターの試験

実施例 1～4、13～21 及び比較例 1、3 で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーにより、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で 205℃1 分間焼成し、反射防止膜（膜厚 0.06 μm ）を形成した。そして、これらの反射防止膜を分光エリプソメーターを用い、波長 248 nm での屈折率（ n 値）及び減衰係数（ k 値）を測定した。結果を表 2 及び表 5 に示す。

実施例 5、6 で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーにより、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で 205℃1 分間焼成し、反射防止膜（膜厚 0.06 μm ）を形成した。そして、これらの反射防止膜を分光エリプソメーター（J. A. Woollam 社製、VUV-VASE VU-302）を用い、波長 157 nm での屈折率（ n 値）及び減衰係数（ k 値）を測定した。評価の結果を表 3 に示す。

実施例 7～12 及び比較例 2 で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーにより、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で 205℃1 分間焼成し、反射防止膜（膜厚 0.09 μm ）を形成した。そして、これらの反射防止膜を分光エリプソメーターにより、波長 193 nm での屈折率（ n 値）及び減衰係数（ k 値）を測定した。結果を表 4 に示す。

ドライエッチング速度の測定

実施例 1～21 及び比較例 1～3 で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーにより、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で 205℃1 分間焼成し、反射防止膜を形成した。そして日本サイエンティフィック製 RIE システム ES401 を用い、ドライエッチングガスとして CF を使用した条件下でドライエッチング速度を測定した。

また、同様にフォトリソスト溶液（シプレー社製、商品名 UV113 及び住友化学工業（株）製、商品名 PAR710）をスピナーにより、シリコンウェハー上に塗膜を作成した。そして日本サイエンティフィック製 RIE システム ES401 を用い、ドライエッチングガスとして CF を使用した条件下でドライエッチング速度を測定した。実施例 1～4、13～21 及び比較例 1、3 の反射防止膜

とシプレー社製フォトレジスト、商品名UV113のドライエッチング速度との比較を行った。結果を表2及び表5に示す。実施例5～12及び比較例2の反射防止膜と住友化学工業（株）製フォトレジスト、商品名PAR710のドライエッチング速度との比較を行った。結果を表3及び表4に示す。

第一極小膜厚のシミュレーション

実施例1～4、13～21及び比較例1、3で調製した反射防止膜形成組成物溶液から得たリソグラフィー用反射防止膜の波長248nmでの屈折率n値及び減衰係数k値を用い、シミュレーションを行って第一極小膜厚及び第一極小膜厚で使用したときの反射率を算出した。なお、シミュレーションソフトは、FINLE Technologies Inc製PROLITH/2を使用した。結果を表2及び表5に示す。

表2

	屈折率 (n 値)	減衰係数 (k 値)	第一極小膜厚 (nm)	反射率 (%)	対フォトレジスト ドライエッチング 速度選択比
実施例1	1.80	0.50	41	<0.1	1.4
実施例2	1.80	0.52	41	<0.1	1.3
実施例3	1.79	0.54	41	<0.1	1.3
実施例4	1.81	0.50	41	<0.1	1.5
比較例1	1.48	0.47	59	0.2	1.3

表 3

	屈折率 (n 値)	減衰係数 (k 値)	対フォトレジスト ドライエッチング 速度選択比
実施例 5	1. 7 5	0. 3 6	2. 4 7
実施例 6	1. 6 1	0. 4 1	2. 0 8

表 4

	屈折率 (n 値)	減衰係数 (k 値)	対フォトレジスト ドライエッチング 速度選択比
実施例 7	2. 0 3	0. 4 4	1. 8 5
実施例 8	1. 9 5	0. 5 9	1. 6 0
実施例 9	2. 0 3	0. 4 8	2. 0 4
実施例 10	1. 9 7	0. 2 9	1. 8 5
実施例 11	1. 9 6	0. 2 8	2. 0 8
実施例 12	1. 9 9	0. 2 7	2. 4 5
比較例 2	1. 6 0	0. 4 7	0. 8 8

表 5

	屈折率 (n 値)	減衰係数 (k 値)	第一極小膜厚 (nm)	反射率 (%)	対フォトリジスト ドライエッチング 速度選択比
実施例 1 3	1. 8 2	0. 5 9	3 9	< 1	1. 4
実施例 1 4	1. 8 2	0. 6 1	3 8	< 1	1. 4
実施例 1 5	1. 8 4	0. 6 1	3 8	< 1	1. 4
実施例 1 6	1. 7 7	0. 4 5	4 4	< 1	1. 6
実施例 1 7	1. 8 0	0. 5 8	4 0	< 1	1. 4
実施例 1 8	1. 8 1	0. 5 7	4 0	< 1	1. 4
実施例 1 9	1. 7 9	0. 5 9	4 2	< 1	1. 4
実施例 2 0	1. 7 9	0. 5 7	4 2	< 1	1. 4
実施例 2 1	1. 8 2	0. 5 9	3 9	< 1	1. 5
比較例 3	1. 5 0	0. 4 8	5 7	< 1	1. 3

これにより、本発明の反射防止膜形成組成物より得られた反射防止膜は波長 248 nm（実施例 1～4、実施例 13～21）、157 nm（実施例 5、6）及び 193 nm（実施例 7～12）の光に対して十分に有効な屈折率と減衰係数を有していることが判る。

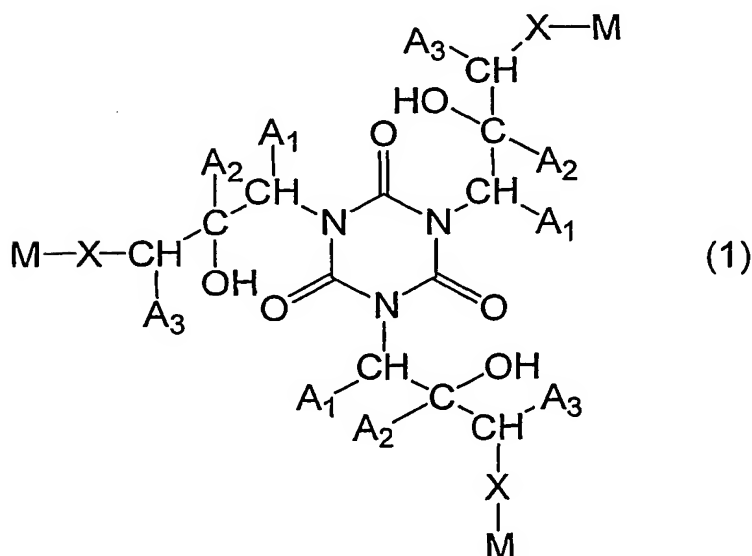
そして、フォトリジストに対して大きなドライエッチング速度の選択比を有しており（実施例 1～21）、また、従来の反射防止膜に比較して反射防止効果が高く、より薄膜で使用可能であることが判る（実施例 1～4 と比較例 1、及び実施例 13～21 と比較例 3）。よって、反射防止膜のドライエッチングによる除去に要する時間を短縮することができ、そのため、反射防止膜のドライエッチングによる除去に伴うフォトリジスト層の膜厚の減少という好ましくない現象を抑制することができるものである。

以上説明したように、本発明により、半導体装置の製造に用いられる波長の光に良好な光吸収性を示し、高い反射光防止効果を持ち、フォトレジスト層と比較して大きなドライエッチング速度を有し、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらず、加熱乾燥時にレジスト中への拡散物がない、優れたボトム型有機反射防止膜を形成するための反射防止膜形成組成物を提供することができる。

請 求 の 範 囲

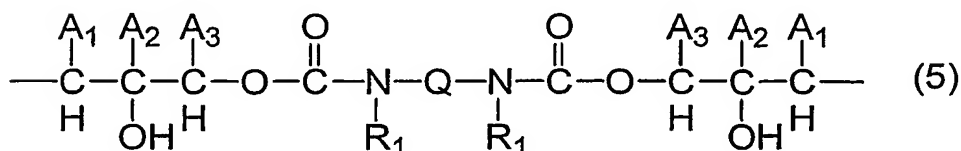
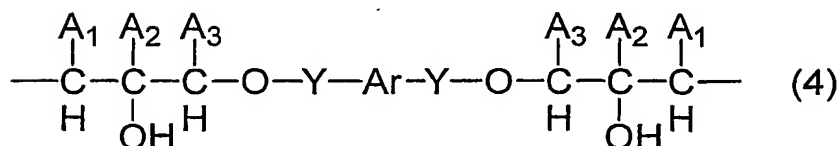
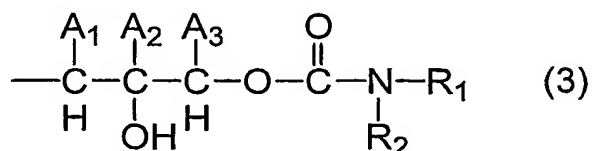
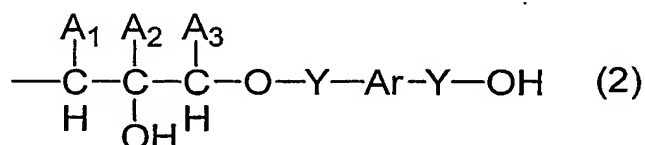
1. 窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又は窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン高分子化合物を含むことを特徴とする反射防止膜形成組成物。

2. 前記窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物が、式(1)で表される化合物である請求項1に記載の反射防止膜形成組成物(式中 A_1 、 A_2 及び A_3 はそれぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 X は $-OC(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 又は $-NR-$ を表し、ここで R は水素原子又はメチル基を表し、 M は炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~6のアルコキシ基又は炭素数1~6のアルキルチオ基で置換されていてもよいベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表す)。

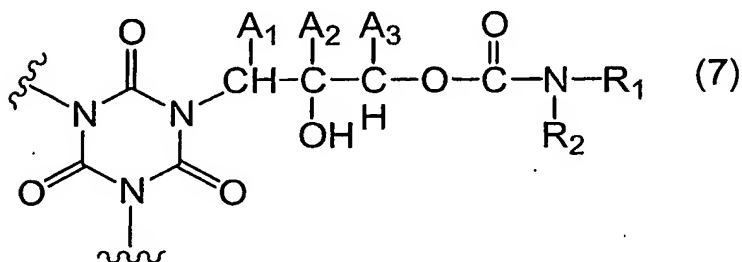
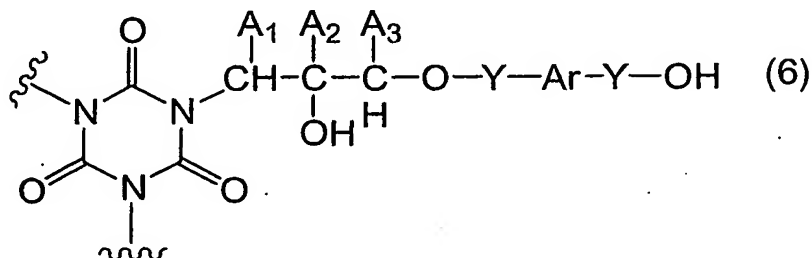


3. 前記窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又は窒素原子上の置換基としてヒドロキシシ

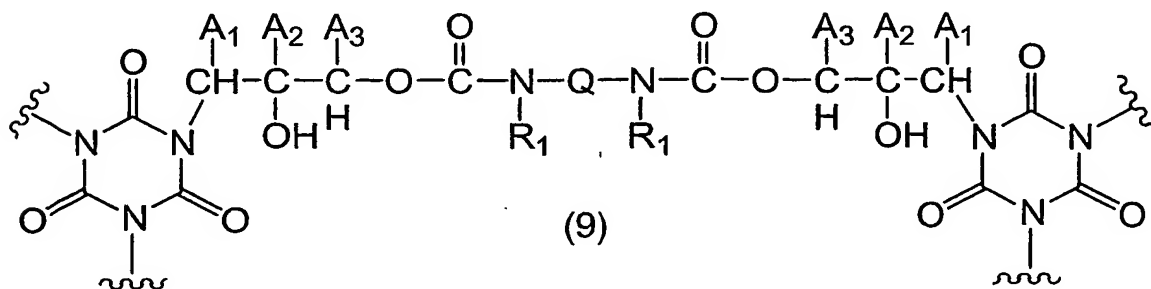
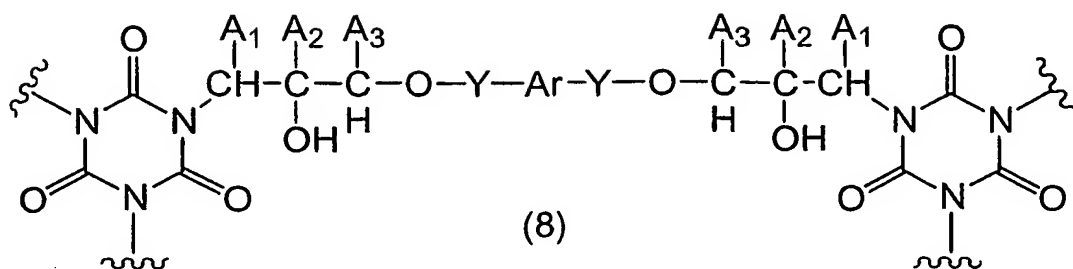
ルキル構造を有するトリアジントリオン高分子化合物が、窒素原子上の置換基として式(2)又は式(3)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物又は、少なくとも二つのトリアジントリオン環がその窒素原子上で式(4)又は式(5)で表される連結基によって連結した構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又はトリアジントリオン高分子化合物である請求項1に記載の反射防止膜形成組成物(式中 A_1 、 A_2 及び A_3 は請求項2に記載のものと同義であり、 Y は直接結合又は $-C(=O)-$ を表し、 A_r は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、チオール基、炭素数1～6のアルキルチオ基又はアミノ基で置換されているもよいベンゼン環またはナフタレン環を表し、 Q は炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、 A_r または $-CH_2-A_r-CH_2-$ を表し、 R_1 は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表し、 R_2 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表す)。



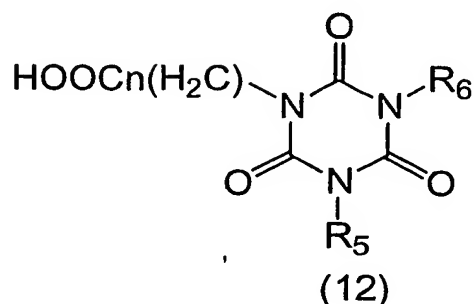
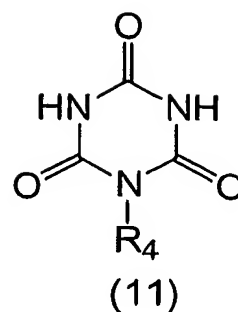
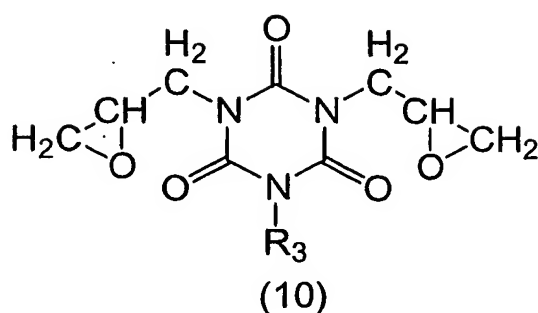
4. 前記式(2)又は式(3)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物が式(6)又は式(7)で表される構造を有するものである請求項3に記載の反射防止膜形成組成物(式中 A_1 、 A_2 、 A_3 、 Y 、 Ar 、 R_1 及び R_2 は請求項3に記載のものと同義である)。



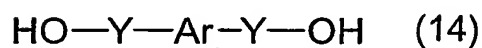
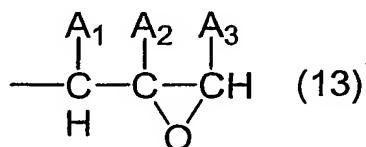
5. 前記少なくとも二つのトリアジントリオン環がその窒素原子上で式(4)又は式(5)で表される連結基によって連結した構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又はトリアジントリオン高分子化合物が、式(8)又は式(9)で表される構造を有するものである請求項3に記載の反射防止膜形成組成物(式中 A_1 、 A_2 、 A_3 、 Y 、 Ar 、 Q 、 R_1 及び R_2 は請求項3に記載のものと同義である)。



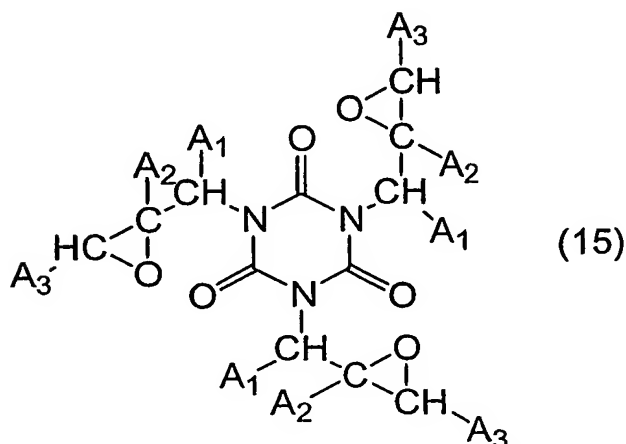
6. 前記窒素原子上の置換基としてヒドロシアルキル構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又は窒素原子上の置換基としてヒドロシアルキル構造を有するトリアジントリオン高分子化合物が、式(10)で表される化合物と式(11)又は式(12)で表される化合物との反応生成物である、請求項1に記載の反射防止膜形成組成物(式中 R_3 は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～6のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基又は2,3-エポキシプロピル基を表し、 R_4 及び R_5 は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～6のアルケニル基、フェニル基またはベンジル基を表し、 R_6 は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ベンジル基又は $-(CH_2)_nCOOH$ を表し、 n は1、2又は3の数を表す。)



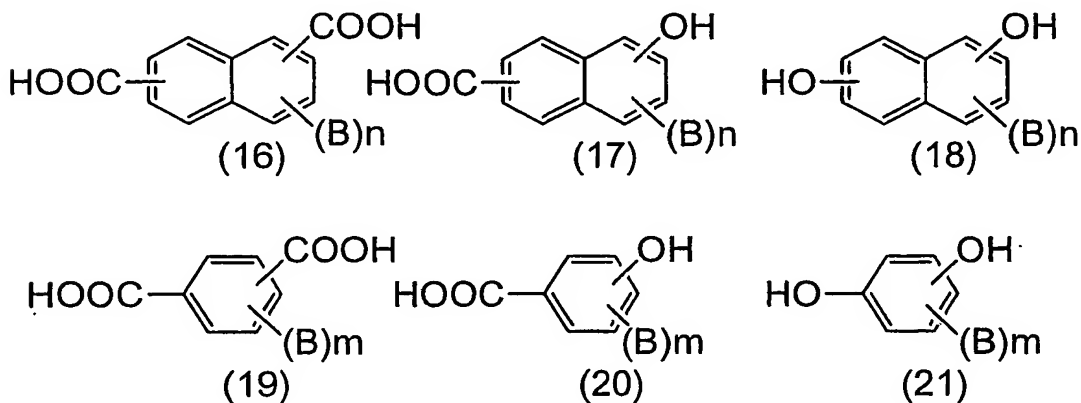
7. 前記窒素原子上の置換基として式(2)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物又は、少なくとも二つのトリアジントリオン環がその窒素原子上で式(4)で表される連結基によって連結した構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物またはトリアジントリオン高分子化合物が、窒素原子上に式(13)で表される置換基を有する窒素原子を少なくとも二つ有するトリアジントリオン化合物と、式(14)で表されるカルボキシシル基及び水酸基よりなる群から選ばれる同一であるか又は異なる少なくとも二つの置換基を有するフェニル化合物又はナフタレン化合物から製造されるものであることを特徴とする請求項3に記載の反射防止膜形成組成物(式(13)中 A_1 、 A_2 及び A_3 は請求項3に記載のものと同義であり、式(14)中 Y 及び Ar は請求項3に記載のものと同義である)。



8. 前記窒素原子上に式(13)で表される置換基を有する窒素原子を少なくとも二つ有するトリアジントリオン化合物が、式(15)で表されるトリアジントリオン化合物である請求項7に記載の反射防止膜形成組成物(式中 A_1 、 A_2 、 A_3 は請求項3に記載のものと同義である)。



9. 前記式(14)のフェニル化合物又はナフタレン化合物が式(16)～(21)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも一つの化合物である請求項7に記載の反射防止膜形成組成物(式中Bは水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、チオール基、炭素数1～6のアルキルチオ基又はアミノ基を表し、nは1～6の数を表し、mは1～4の数を表し、そして、n、mが2以上の数である場合は、Bは同一であっても異なってもよい)。



10. 少なくとも2個の架橋形成置換基をもつ架橋剤を更に含む請求項1乃至請求項9のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物。

11. 酸及び／又は酸発生剤を更に含む、請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物。

12. 水酸基、カルボキシ基、アミノ基及びチオール基の中から選ばれる少なくとも一つの架橋形成置換基を有する樹脂を更に含む、請求項1乃至請求項11のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物。

13. 請求項1乃至請求項12のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成により反射防止膜を形成した後の波長248nmの光に対する当該反射防止膜の減衰係数k値が0.40～0.65である反射防止膜。

14. 請求項1乃至請求項12のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成により反射防止膜を形成した後の波長157nmの光に対する当該反射防止膜の減衰係数k値が0.20～0.50である反射防止膜。

15. 請求項1乃至12のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成により反射防止膜を形成した後の波長193nmの光に対する当該反射防止膜の減衰係数k値が0.20～0.60である反射防止膜。

16. 請求項1乃至請求項12のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し焼成することにより得られる半導体装置の製造に用いる反射防止膜の形成方法。

17. 請求項1乃至請求項12のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し焼成することにより得られる、波長248nm、波長193nm又は波長157nmの光を用いて行われる半導体装置の製造に用いる反射防止膜の形成方法。

18. 請求項1乃至請求項12のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成して反射防止膜を形成する工程、その反射防止膜上にフォトリソ層を形成する工程、反射防止膜とフォトリソ層で被覆された半導体基板を露光する工程、露光後にフォトリソ層を現像する工程を含む半

導体装置の製造に用いるフォトレジストパターンの形成方法。

19. 前記露光が248nm、193nm又は157nmの波長の光により行われる請求項18に記載のフォトレジストパターンの形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12875

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G03F7/11, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G03F7/11, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2002/55064 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 09 May, 2002 (09.05.02), Full text & JP 2002-148791 A	1, 10-19 2-9
X Y A	US 6284428 B1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 04 September, 2001 (04.09.01), Full text & JP 2000-221690 A	1, 10, 11, 13-19 12 2-9
A	US 6316160 B1 (Brewer Science, Inc.), 13 November, 2001 (13.11.01), Full text & JP 2002-513172 A & WO 99/56178 A1	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

"A" Special categories of cited documents:
document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means

"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 December, 2003 (26.12.03)Date of mailing of the international search report
20 January, 2004 (20.01.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/11、H01L21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/11、H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US 2002/55064 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.) 2002.05.09, 全文, & JP 2002-148791 A	1, 10-19 2-9
X Y A	US 6284428 B1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.) 2001.09.04, 全文, & JP 2000-221690 A	1, 10, 11, 13-19 12 2-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 26.12.03

国際調査報告の発送日

20.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子

2H

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 6316160 B1 (Brewer Science, Inc.) 2001. 11. 13, 全文, & JP 2002-513172 A & WO 99/56178 A1	1-19

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)

REC'D 20 JAN 2005

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 HP 2 2 0	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO3/12875	国際出願日 (日.月.年) 08.10.2003	優先日 (日.月.年) 09.10.2002
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁷ G03F7/11, H01L21/027.		
出願人(氏名又は名称) 日産化学工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>6</u> ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u> </u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input checked="" type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input checked="" type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input checked="" type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 09.04.2004	国際予備審査報告を作成した日 04.01.2005	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 伊藤 裕美 電話番号 03-3581-1101 内線 3230	2H 9515

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、出願時に提出されたもの
☐ 明細書 第 _____ ページ、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
☐ 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、出願時に提出されたもの
☐ 請求の範囲 第 _____ 項、PCT19条の規定に基づき補正されたもの
☐ 請求の範囲 第 _____ 項、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、出願時に提出されたもの
☐ 図面 第 _____ ページ/図、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
☐ 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、出願時に提出されたもの
☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	2-10	有 無
	請求の範囲	1, 11-19	
進歩性 (IS)	請求の範囲	2-9	有 無
	請求の範囲	1, 10-19	
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-19	有 無
	請求の範囲		

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1. JP 2002-107938 A (信越化学工業株式会社) 2002.04.10 (ファミリーなし)

文献2. JP 11-279523 A (共同薬品株式会社) 1999.10.12 (ファミリーなし)

請求の範囲1, 11-19に係る発明は、文献1の特許請求の範囲、段落番号0001-0007, 0024-0026に記載されているので、新規性、進歩性を有しない。

文献1には、トリス(2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌレート等のエポキシ化合物をポリマー側鎖にペンダント基として導入すること等が記載されているから、結果的にヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物に相当する。

反射防止膜としてk値が0.5前後であることも記載されている。

請求の範囲10に係る発明は、文献1より、進歩性を有しない。

その他の架橋剤を併用することは当業者にとって容易である。

請求の範囲1に係る発明は、文献2により、新規性、進歩性を有しない。

文献2に記載された紫外線吸収剤膜は、反射防止機能を有する。

請求の範囲2-9に係る発明は、第VIII欄に記載した裏付けされている部分については、国際調査報告に引用されたいずれの文献も記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
WO 02/086624 A1 「EX」	31. 10. 2002	10. 04. 2002	10. 04. 2001

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

VII. 国際出願の不備

この国際出願の形式又は内容について、次の不備を発見した。

(a) 請求の範囲第2項のMに関する記載について、「アルキル基、・・・シアノ基」が「で置換されていてもよい」に係るか否かが不明である。

『Mはベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表し、アルキル基、・・・シアノ基、炭素数1～6の・・・アルキルチオ基で置換されていてもよい』ものと解釈した。

(b) 請求の範囲第4項及び第5項の、式(6)、(7)、(8)、(9)中の波線部分はどのような構造を表しているのか不明である。

Ⅷ. 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

(a) 請求の範囲第1項—第14項の反射防止膜形成組成物について、「反射防止膜」とは、性質の限定にすぎず、その範囲が不明である。明細書には、詳しくは「半導体製造装置製造のリソグラフィプロセスにおいて、基板上に塗布されたフォトレジスト層への露光照射光の基板からの反射を軽減させる反射防止膜形成組成物」が記載されている。

(b) 「窒素環状の・・・トリアジントリオン化合物、・・・トリアジントリオンオリゴマー化合物又は・・・トリアジントリオン高分子化合物」に関して、請求の範囲9において、3つのBr又は2つのI置換の(20)又は(17)と(15)の反応生成物(合成例1-4、6、7、15)、請求の範囲6においてプロペニル基又は2,3-エポキシプロピル基を有する化合物(10)と(11)又は(12)の反応生成物(合成例8-13)以外には、実質的に記載されていない。